

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-320068

(43)Date of publication of application : 16.11.2001

(51)Int.Cl.

H01L 31/04

H01L 31/0264

(21)Application number : 2000-132948

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 01.05.2000

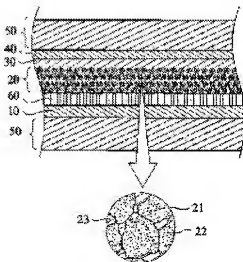
(72)Inventor : MIYASAKA TSUTOMU

(54) TRANSPARENT PHOTOELECTRIC CONVERTING ELEMENT, PHOTO CELL USING THE SAME, OPTICAL SENSOR AND WINDOW GLASS

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a see-through type photoelectric converting element and a photo cell in which a high beam transmissivity is compatible with a superior photoelectric converting function, and to provide an optical sensor using the element and interior goods which have an optical poser generating function especially a window glass.

**SOLUTION:** This photoelectric converting element is constituted by at least a transparent conductive layer, a semiconductor layer, a charge transfer layer and a transparent counter electrode. The transparent photoelectric converting element has features having more than 80% that the beam transparent part area has a ratio of more than 80% of the whole photo sensitive part relating to photoelectric conversion, and has a wavelength region which indicates a beam transmissivity of over 10% between 400 to 700 nm



wavelength.

## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**


---

[Claim(s)]

[Claim 1]It is an optoelectric transducer which comprises a transparent conductive layer, a semiconductor layer, a charge transfer layer, and a transparent counter electrode at least, A transparent optoelectric transducer which an area ratio of a light transmittance state portion is not less than 80% among all the light sensing portions in connection with photoelectric conversion, and is characterized by said light transmittance state portion having a wavelength area which shows not less than 10% of light transmittance with a wavelength of 400-700 nm in between.

[Claim 2]A transparent optoelectric transducer to which an area ratio of a light transmittance state portion is characterized by being 99% or less not less than 90% in the transparent optoelectric transducer according to claim 1 among all the light sensing portions in connection with photoelectric conversion.

[Claim 3]the transparent optoelectric-transducer \*\*\*\* according to claim 1 or 2 -- a transparent optoelectric transducer having a metal lead into a portion which is not a light transmittance state.

[Claim 4]A transparent optoelectric transducer, wherein said light transmittance state portion has a wavelength area which shows not less than 10% of light transmittance with a wavelength of 500-700 nm in between in the transparent optoelectric transducer according to any one of claims 1 to 3.

[Claim 5]A transparent optoelectric transducer, wherein said light transmittance state portion has a wavelength area which shows not less than 10% of light transmittance with a wavelength of 600-700 nm in between in the transparent optoelectric transducer according to any one of claims 1 to 3.

[Claim 6]A transparent optoelectric transducer having a wavelength area where said light transmittance shows not less than 20% in the transparent optoelectric transducer according to any one of claims 1 to 5.

[Claim 7]In the transparent optoelectric transducer according to any one of claims 1 to 6, thickness of said transparent conductive layer is 0.02-10 micrometers, A transparent optoelectric transducer, wherein thickness of said semiconductor layer is 0.1-25 micrometers, thickness of said charge transfer layer is 0.001-50 micrometers and thickness of said transparent counter electrode is 0.02-10 micrometers.

[Claim 8]A transparent optoelectric transducer, wherein said transparent conductive layer and a transparent counter electrode consist of a compound which doped fluoride to an indium tin multiple oxide or tin oxide in the transparent optoelectric transducer according to any one of claims 1 to 7.

[Claim 9]A transparent optoelectric transducer, wherein said semiconductor layer consists of semiconductor particulates in the transparent optoelectric transducer according to any one of claims 1 to 8.

[Claim 10]A transparent optoelectric transducer, wherein dye sensitizing of said semiconductor layer is carried out in the transparent optoelectric transducer according to any one of claims 1 to 9.

[Claim 11]A transparent optoelectric transducer, wherein said semiconductor layer consists of n-type semiconductors in the transparent optoelectric transducer according to any one of claims 1 to 10.

[Claim 12]A transparent optoelectric transducer characterized by said n-type semiconductors being at least one or more sorts of n-type semiconductors chosen from titanium oxide, a zinc oxide, a tin oxidation thing, a tungsten oxide, and a niobium oxidation thing in the transparent optoelectric transducer according to claim 11.

[Claim 13]A transparent optoelectric transducer characterized by said charge transfer layer being an ion-conductive electrolyte in the transparent optoelectric transducer according to any one of claims 1 to 12.

[Claim 14]A transparent optoelectric transducer characterized by said charge transfer layer being a room temperature fused salt electrolyte in the transparent optoelectric transducer according to any one of claims 1 to 13.

[Claim 15]A photoelectric cell being constituted by the transparent optoelectric transducer according to any one of claims 1 to 14.

[Claim 16]A solar cell being constituted by the transparent optoelectric transducer according to any one of claims 1 to 14.

[Claim 17]A photosensor being constituted by the transparent optoelectric transducer according to any one of claims 1 to 14.

[Claim 18]A windowpane which has a power generation function being constituted by the transparent optoelectric transducer according to any one of claims 1 to 14.

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the optically transparent thin layer type optoelectric transducer excellent in the energy conversion efficiency in relation to the technical field of photoelectric conversion (optical power generation) and optical sensing.

[0002]

[Description of the Prior Art]The optoelectric transducer is widely used by the field of industry of energy conversion and optical sensing.

The kind makes representation the high sensitivity solid junction element which uses the p-n junction of Si, and the hetero-junction of a compound semiconductor, and reaches far and wide.

The solar cell using solid junction of compound semiconductors, such as the present, single crystal silicon, polycrystalline silicon, an amorphous silicon, cadmium telluride, and indium selenide copper, as photovoltaic(PV) cell for photovoltaics serves as the prime art of practical use. the amorphous-silicon solar cell made the most leading in the ratio of performance to cost in such existing art can use the visible light up to 800 nm, and gives the open-circuit voltage beyond 0.7V, and the energy conversion efficiency near 10%. These solid assembling-die cells are used also the purpose of optical sensing, and an image input and digital imaging simultaneously.

[0003]However, when social needs are diversified, while it has a photoelectric conversion function, the element and system which can exploit simultaneously for the second purpose a part of the light information (picture) and light energy which are inputted into an element are required. For example, the solar system which can perform photoelectric conversion and accumulation simultaneously in exploitation of solar energy becomes important as one means of cogeneration. In this purpose, without confining the light of the wavelength area which was not used for photoelectric conversion in the portion which bears photoelectric conversion, it is made to penetrate efficiently, the art changed and stored in heat with a lower layer device

is needed, and a light transmittance state is required of the portion which performs photoelectric conversion. When using material with a photoelectric conversion function as a windowpane or an object for interior design, it is needed that the scene and picture of material which are supplied as a high sheet of transparency, are transparent, and are in sight are uniform (in viewing), and it is high quality.

[0004]However, since the solid junction solar cell which uses silicon and a compound semiconductor for a photoelectric conversion material is fundamentally opaque, in this point, application is difficult for it. Then, in order to make a solid junction photoelectric cell into a light transmittance state, the photoelectric cell of the mesh mold structure which provides a stoma and a slit in the opaque portion of a photoelectric cell with a constant interval, and makes a part of incident light penetrate is proposed, but. By this method, since a part of acceptance surface product is transposed to the light transmission mouth (hole without photoelectric conversion ability), while increasing a light transmission amount, light income, i.e., photoelectric conversion efficiency, falls in monotone. Therefore, it is difficult to raise a light transmittance state, maintaining sufficient photoelectric conversion efficiency.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]The new optoelectric transducer the purpose of this invention has transparent character optically holding a comparatively high energy conversion efficiency. It is providing a photoelectric cell (for example, solar cell), and is providing see-through type the optoelectric transducer and photoelectric cell which were compatible in the high light transmittance state and the outstanding photoelectric conversion function especially. It is providing the photosensor using this and the interior article which has an optical power generation function, especially a windowpane.

[0006]

[Means for Solving the Problem]In view of the above-mentioned purpose, as a result of research, wholeheartedly this invention person, It is an optoelectric transducer which comprises a transparent conductive layer, a semiconductor layer, a charge transfer layer, and a transparent counter electrode at least, An area ratio of a light transmittance state portion is not less than 80% among all the light sensing portions in connection with photoelectric conversion, and said light transmittance state portion is designing have a wavelength area which shows not less than 10% of light transmittance with a wavelength of 400-700 nm in between. It found out that a see-through type optoelectric transducer which was compatible in a high light transmittance state and an outstanding photoelectric conversion function was obtained, and thought out to this invention.

[0007]That is, an optoelectric transducer of this invention made an area ratio of a portion which shows a light transmittance state in a field of visible light not less than 80% by using a transparent semiconductor electrode. In a method of providing a stoma and a slit in the conventional opaque portion, and making it into mesh mold structure, from a problem of photoelectric conversion degradation, although 50% of a rate of a light transmittance state portion was a maximum practical, this invention is enabled to raise a rate of a light transmittance state portion by using a transparent semiconductor electrode.

[0008]An optoelectric transducer of this invention is used for a photoelectric cell (solar cell), a photosensor, and a windowpane of this invention.

[0009]When this invention fulfills a following condition, an optoelectric transducer which has the further outstanding photoelectric conversion efficiency is obtained.

[0010](1) It is preferred that an area ratio which a portion of a light transmittance state occupies among all the light sensing portions in connection with photoelectric conversion is not less than 90% of 99% or less.

[0011](2) It is preferred to provide a metal lead for conductive improvement in an electrode in a portion which is not a light transmittance state among all the light sensing portions in connection with photoelectric conversion.

[0012](3) It is preferred that light transmittance has more preferably 500–700 nm of wavelength areas which show not less than 10% among 600–700 nm.

[0013](4) It is preferred that light transmittance has more preferably 400–700 nm of wavelength areas [ 500–700 nm of ] which show not less than 20% among 600–700 nm.

[0014](5) It is preferred that thickness of a transparent conductive layer is 0.02–10 micrometers, thickness of a semiconductor layer is 0.1–25 micrometers, thickness of a charge transfer layer is 0.001–50 micrometers, and thickness of a transparent counter electrode is 0.02–10 micrometers.

[0015](6) As for a transparent conductive layer and a transparent counter electrode, it is preferred to become an indium tin multiple oxide or the tin oxide from a compound which doped fluoride.

[0016](7) As for a semiconductor layer, consisting of semiconductor particulates is preferred.

[0017](8) As for a semiconductor layer, it is preferred that dye sensitizing is carried out.

[0018](9) As for a semiconductor layer, consisting of n-type semiconductors is preferred, and it is preferred that they are at least one or more sorts of n-type semiconductors especially chosen from titanium oxide, a zinc oxide, a tin oxidation thing, a tungsten oxide, and a niobium oxidation thing.

[0019](10) It is preferred that a charge transfer layer is an ion-conductive electrolyte or a room temperature fused salt electrolyte.

[0020]

[Embodiment of the Invention]The optoelectric transducer of this invention comprises a transparent conductive layer, a semiconductor layer, a charge transfer layer, and a transparent counter electrode at least, and has not less than 80% of light transmittance state portion to all the light sensing portions in connection with photoelectric conversion.

[0021]In this invention, a “light transmittance state” is a thing in which at least one field of wavelength which shows visually the character which a light transmittance state can fully check, and where light transmittance shows not less than 10% in the range of 400 nm – 700 nm which is specifically a visible wavelength area visually is included and which carries out a thing meaning. It expresses with the ratio (percentage) of the transmitted light intensity / incident light intensity obtained here by placing light transmittance vertically to the monochromatic light for analysis of the acceptance surface of the portion in connection with the photoelectric conversion of an element, and measuring by condensing the transmitted light with an integrating sphere.

[0022]In this invention, it is preferred a 500–700-nm field and that it is a light transmittance state especially in a 600–700-nm field. In a visible wavelength region (400–700 nm), it is preferred that the sum total of the wavelength area of a light transmittance state occupies especially not less than 50% not less than 30%. The above-mentioned light transmittance is not less than 20% preferably, and is not less than 30% still more preferably. Although the integration transmissivity (namely, ratio of the sum of transmission intensity to the sum with an incidence intensity of 400–700 nm) of the thing light in a visible wavelength region is based also

on a use, it is 30% – 70% preferably, and is 40% – 60% more preferably. Even if it penetrates the light of the wavelength of less than 400 nm and more than 700 nm and does not carry out it by the use of the transparent optoelectric transducer of this invention, it is not cared about. For example, it can be considered as the element composition to absorb to consider it as the element composition penetrated when utilizing transmitted infrared rays positively, and cover infrared rays.

[0023][1]The transparent optoelectric transducer of transparent optoelectric-transducer this invention has a semiconductor layer of at least one layer as a photosensitive layer. If the conditions of a light transmittance state of specifying this invention are fulfilled, the composition of the transparent optoelectric transducer of this invention, A solid assembling die (a single crystal, amorphous \*\*) may be used, and even if the semiconductor has photosensitivity in itself, and it carries out sensitization of it with coloring matter, do not care about it, but as preferably shown in drawing 1. It laminates in order of the transparent conductive layer 10, the under coat 60, the photosensitive layer 20, the charge transfer layer 30, and the counter electrode transparent conductive layer 40, and said photosensitive layer 20 consists of the charge transporting materials 23 which permeated the opening between the semiconductor particulate 21 by which sensitization was carried out with the coloring matter 22, and the semiconductor particulate 21 concerned. One layer or multilayered constitution may be sufficient as a photosensitive layer. The charge transporting material 23 consists of the same ingredient as the material used for the charge transfer layer 30. In order to give intensity to a transparent optoelectric transducer, the transparent substrate 50 may be formed in the transparent conductive layer 10 and/or counter electrode transparent conductive layer 40 side. In this invention, the layer which consists the layer which consists of the transparent conductive layer 10 and the transparent substrate 50 which it is arbitrary and is provided of a “transparent conductive base material”, the counter electrode transparent conductive layer 40, and the transparent substrate 50 it is arbitrary and is provided is called a “transparent counter electrode” below. The thing it was made to make this transparent optoelectric transducer work by connecting with an external circuit is a photoelectric cell. In the transparent optoelectric transducer of this invention, it enters from one side or both sides, and the part is absorbed by the photosensitive layer, and photoelectric conversion is performed, and light is penetrated to an opposite hand.

[0024]When a semiconductor particulate is an n-type semiconductor in the transparent optoelectric transducer of this invention shown in drawing 1, Coloring matter 22 grade is excited, the electron of the high energy in the excited coloring matter 22 grade is passed to the conducting zone of the semiconductor particulate 21, and the light which entered into the photosensitive layer 20 containing the semiconductor particulate 21 by which sensitization was carried out with the coloring matter 22 reaches the transparent conductive layer 10 by diffusion further. At this time, the molecule of the coloring matter 22 grade serves as an oxidant. In a photoelectric cell, while the electron in the transparent conductive layer 10 works in an external circuit, it returns to the oxidant of coloring matter 22 grade through the counter electrode transparent conductive layer 40 and the charge transfer layer 30, and the coloring matter 22 is reproduced. The photosensitive layer 20 works as a negative electrode (optical anode). When a semiconductor particulate is a p type, the excited coloring matter pours an electron hole into the valence electron object of a semiconductor particulate, and a photosensitive layer works as an anode (optical cathode). On the boundaries (for example, the boundary of the transparent conductive layer 10 and the photosensitive layer

20, the boundary of the photosensitive layer 20 and the charge transfer layer 30, the boundary of the charge transfer layer 30 and the counter electrode transparent conductive layer 40, etc.) of each layer, the constituents of each class may be carrying out diffusive mixing mutually. Each class is explained in detail below.

[0025](A) A transparent conductive base material transparent conductive base material is constituted by a transparent conductive layer and two-layer [ of the transparent substrate which supports it ]. As a conducting agent used for a transparent conductive layer, metal, carbon (for example, platinum, gold, silver, copper, aluminum, rhodium, indium, etc.), or conductive metallic oxide (what doped fluoride to an indium tin multiple oxide and the tin oxide) is mentioned. A thing desirable from an optical transparency point in this is conductive metallic oxide (diacid-ized tin which doped especially fluoride).

[0026]A conductive substrate is so good that surface resistance is low. The range of desirable surface resistance is below 100ohms / \*\*, and is below 40ohms / \*\* still more preferably. Although there is no restriction in particular in the minimum of surface resistance, they are usually 0.1ohm / \*\* grade.

[0027]A transparent conductive base material needs a substantially transparent thing, and it has a field whose transmissivity of light is not less than 10% in the wavelength range of 400-700 nm. Preferably, in the wavelength range of 400-800 nm, as for light transmittance, it is preferred that it is not less than 50%, and it is preferred that it is especially not less than 70%.

[0028]As for the coverage of conductive metallic oxide, in order to secure sufficient transparency and to give high conductivity, it is preferred to consider it as per [ 0.01-100g ] base material 1m<sup>2</sup>. As for the thickness of the conductive layer, about 0.02-10 micrometers is preferred.

[0029]What formed the transparent conductive layer which consists of conductive metallic oxide in the surface of transparent substrates, such as glass or a plastic, by spreading, sputtering, vacuum evaporation, etc. as a transparent conductive base material is preferred. Glass can choose various glass according to the use of an optoelectric transducer or a photoelectric cell. A soda lime float glass is preferred in cost. In order to consider it as a flexible optoelectric transducer or solar cell by low cost, it is good to use for a transparent polymer film what provided the conductive layer. As a material of a transparent polymer film, a tetraacetyl cellulose (TAC), Polyethylene terephthalate (PET), polyethylenenaphthalate (PEN), Syndiotactic poly sterene (SPS), a polyphenylene sulfide (PPS), There are polycarbonate (PC), polyarylate (PAr), polysulfone (PSF), polyester sulfone (PES), polyether imide (PEI), cyclic polyolefin, bromine-ized phenoxy, etc.

[0030]It is preferred to provide a metal lead by patterns, such as the shape of a lattice and a parallel line, in order to lower resistance of a transparent conductive base material. The construction material of a metal lead has preferred metal, such as aluminum, copper, silver, gold, platinum, and nickel. As for a metal lead, it is preferred to install in a transparent substrate by vacuum evaporation, sputtering, etc., and to provide on it transparent conductive layers, such as tin oxide which doped fluoride, or an ITO film. After providing a transparent conductive layer in a transparent substrate, a metal lead may be installed on a transparent conductive layer. Anyway, it has composition electrically joined to the transparent conductive layer.

[0031]Since it usually becomes opaque, the portion which installed the metal lead is a transparent numerical aperture (the rate of the area which the portion of a light transmittance state occupies among all the light sensing portions in connection with photoelectric conversion is said.) of the element of this invention. Here,

all the light sensing portions in connection with photoelectric conversion are fields which have the above-mentioned laminated structure in which photoelectric conversion is possible. A result to reduce is brought. Therefore, the rate that a metal lead occupies to an acceptance surface product needs to be less than 20%. Balance with the effect of decreasing resistance and improving photoelectric conversion efficiency to 10% or less more than per % is preferred. Line width separates an interval with 1 mm and thickness suitable as 0.1 to 5-micrometer wiring from 10 micrometers, and, specifically, is provided.

[0032](B) In a photosensitive layer photosensitive layer, a semiconductor acts as a photo conductor, absorbs light, performs charge separation, and produces an electron and an electron hole. In the semiconductor by which dye sensitizing was carried out, generating of optical absorption, the electron by this, and an electron hole takes place mainly in coloring matter, and a semiconductor bears the role which receives and transmits this electron or electron hole. As for the semiconductor used by this invention, it is preferred that it is an n-type semiconductor which gives anode current by a conductor electron serving as a carrier under optical pumping.

[0033]As a semiconductor semiconductor, (1) An element semiconductor, an III-V system compound semiconductor, The compounds (for example, strontium titanate, titanate acid calcium, titanium sodium, barium titanate, potassium niobate, etc.) etc. which have metaled chalcogenides (an oxide, a sulfide, a selenide, etc.) or a perovskite structure can be used.

[0034]As desirable metal being chalcogenide, titanium, tin, zinc, iron, tungsten, A zirconium, hafnium, strontium, indium, cerium, The oxide of yttrium, a lanthanum, vanadium, niobium, or tantalum, cadmium, zinc, lead, silver, antimony or the sulfide of bismuth, cadmium or a leaden selenide, the telluride of cadmium, etc. are mentioned. As other compound semiconductors, the selenide of phosphides, such as zinc, gallium, indium, and cadmium, gallium arsenide, or copper-indium, the sulfide of copper-indium, etc. are mentioned.

[0035]The desirable example of the semiconductor used for this invention  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{PbS}$ ,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ,  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{CdSe}$ ,  $\text{ZnSe}$ ,  $\text{SnSe}$ ,  $\text{CdTe}$ ,  $\text{GaP}$ ,  $\text{InP}$ ,  $\text{GaAs}$ ,  $\text{TiSrO}_3$ ,  $\text{KTI}_3$ ,  $\text{CuInS}_2$ , It is  $\text{CuInSe}_2$  etc., is  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{ZnO}$ , or  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  more preferably, and is  $\text{TiO}_2$  most preferably. Such materials may mix and use two or more sorts, and may use them as complexes, such as a mix crystal and a solid solution.

[0036]A single crystal or the polycrystal of the semiconductor used for this invention may also be amorphous. Although the single crystal from a viewpoint of conversion efficiency is preferred, the polycrystal from viewpoints of a manufacturing cost, raw-material reservation, an energy payback time, etc. is preferred, and especially the thing considered as a porous membrane using a semiconductor particulate is preferred.

[0037]Although the particle diameter of a semiconductor particulate is generally an order of nm- $\mu\text{m}$ , as for the mean particle diameter of the primary particle for which it asked from the diameter when the project area was converted into the circle, it is preferred that it is 5-200 nm, and its 8-100 nm is more preferred. As for the mean particle diameter of the semiconductor particulate (aggregated particle) in dispersion liquid, 0.01-20 micrometers is preferred.

[0038]Two or more kinds of particles from which particle size distribution differs may be mixed, and it is preferred that the average size of small particles is 5 nm or less in this case. Particle diameter is big, for example, an about 300-nm semiconductor particle may be mixed in order to scatter incident light and to



raise an optical capturing rate.

[0039]As a method of producing a semiconductor particulate, Sumio Sakuhana's company of the "science of sol-gel method" AGUNE \*\* style (1998), A sol-gel method given in "the thin-layer-coating art by a sol-gel method" (1995), etc. of TECHNICAL INFORMATION INSTITUTE, "composition of the monodisperse particle by the new synthetic method gel -\*\*\*\* method and size gestalt control" of Tadao Sugimoto --- wait --- \*\*\*\*, the 35th volume, No. 9, and the gel -\*\*\*\* method of a 1012-1018 pages (1996) statement are preferred. The method of producing an oxide for the chloride which Degussa developed by elevated-temperature hydrolysis in an acid water matter salt is also preferred.

[0040]When a semiconductor particulate is titanium oxide, each of above-mentioned sol-gel methods, gel -\*\*\*\* methods, and elevated-temperature hydrolysis methods in the inside of the acid water matter salt of a chloride is preferred, but the sulfuric acid method and chlorine method of a statement can also be further used for Manabu Seino's "titanium oxide physical-properties and applied-technology" Gihodo Shuppan (1997). Furthermore, as a sol-gel method, the method of the journal OBU American ceramic society of varves, the 80th volume, No. 12, and a 3157-3171 pages (1997) statement, The method of chemistry OBU MATERIARUZU of burn sides, the 10th volume, No. 9, and a 2419-2425-page statement is also preferred.

[0041](2) In order to apply the formation semiconductor particulate of a semiconductor particle layer on a conductive substrate, usually use the above-mentioned sol-gel method other than the method of applying the dispersion liquid or the colloidal solution of a semiconductor particulate on a conductive substrate, etc. When fertilization of an optoelectric transducer, the physical properties of semiconductor particulate liquid, the flexibility of a conductive substrate, etc. are taken into consideration, the wet film production method is comparatively advantageous. As the wet film production method, the applying method and print processes are typical.

[0042]As carrier fluid, it is usable in water or various kinds of organic solvents (for example, methanol, ethanol, isopropyl alcohol, dichloromethane, acetone, acetonitrile, ethyl acetate, etc.). In the case of distribution, polymer, a surface-active agent, acid, a chelating agent, etc. may be used for the purpose, such as a distributed auxiliary agent and an opening control agent, if needed.

[0043]As a coating method, the air knife method, the braid method, etc. the roller method, a dip method, etc. as a meter ring system as an application system as that where application and a meter ring are made at identical parts, The slide hopper method given in the wire bar method currently indicated by JP,58-4589.B, a U.S. Pat. No. 2681294 item, said 2761419 No., the 2761791 No., etc., the extrusion method, the curtain method, etc. are preferred. Spin method and a spray method are also preferred as a general aviation.

[0044]The layer of a semiconductor particulate can carry out multilayer spreading of the dispersion liquid of a semiconductor particulate with which not only a monolayer but particle diameter is different, or can also carry out multilayer spreading of the coating layer containing the semiconductor particulate (or a different binder, additive agent) from which a kind differs. Also when thickness is insufficient, multilayer spreading is effective at one-time spreading. The extrusion method or the slide hopper method is suitable for multilayer spreading. When carrying out multilayer spreading, a multilayer may be applied simultaneously, and two coats may be given one by one about ten times from several times. If it is two coats further one by one, screen printing can also be used preferably.

[0045]Since the support pigment quantity per unit project area increases so that the thickness (it is the

same as the thickness of a photosensitive layer) of a semiconductor particle layer generally becomes thick, the capturing rate of light becomes high, but since the generated diffusion length of electron increases, the loss by electric charge recombination also becomes large. It is necessary to secure a light transmittance state in this invention, and the thinner one of a semiconductor particle layer is preferred in this viewpoint. Therefore, the desirable thickness of a semiconductor particle layer is 0.1–25 micrometers, is 0.3–20 micrometers more preferably, is 0.5–15 micrometers still more preferably, and is 1–10 micrometers especially preferably. Per base material 1m<sup>2</sup> of a semiconductor particulate, as for coverage, 0.1–30g are preferred, and 1–12g are more preferred.

[0046]It heat-treats, in order to raise improvement in film strength, and adhesion with a base material, while contacting semiconductor particulates electronically after applying the above-mentioned semiconductor particulate on a conductive substrate. The range of desirable cooking temperature is not less than 40 °C or less, and is not less than 100 °C or less more preferably. As for heat treatment temperature, when using the low base material of the melting point or softening temperature for a transparent substrate like a polymer film, it is preferred that it is low temperature as much as possible. Low temperature-ization becomes possible by concomitant use of the small semiconductor particulate of 5 nm or less described previously, heat-treatment under existence of mineral acid or UV irradiation, etc.

[0047]As for a semiconductor particle layer, it is preferred that surface area is large in order to increase the amount of adsorption of coloring matter, it is preferred that the ratio (roughness factor) which surface area gives to the project area of a layer is 10 or more times, and it is preferred that they are further 100 or more times. Although this maximum does not have restriction in particular, they are usually about 1000 times.

[0048](3) As sensitizing dye used for a coloring matter photosensitive layer, organometallic complex coloring matter, porphyrin system coloring matter, phthalocyanine system coloring matter, or methine coloring matter is preferred. Sensitizing dye is chosen so that it may have a field of the wavelength which shows not less than 10% of light transmittance between 400 nm – 700 nm which is specifically a visible wavelength area. In order to hold the transparency in the visible region of an optoelectric transducer, and to make large the wavelength band in which photoelectric conversion is possible as much as possible and to raise conversion efficiency, two or more kinds of coloring matter which has a peak outside a visible wavelength region may be mixed. The coloring matter to mix and its rate may also be chosen so that it may double with the target wavelength band and intensity distribution of a light source.

[0049]As for such coloring matter, it is preferred to have the suitable bond groups (interlocking group) which has adsorption capability to the surface of a semiconductor particulate. As desirable bond groups, a COOH group, an OH radical, an SO<sub>3</sub>H basis, The chelation group which has pi conductivity like a cyano group, a -P(O) (OH)<sub>2</sub> group, a -OP(O) (OH)<sub>2</sub> group or oxime, dioxime, hydroxyquinoline, salicylate, and an alpha-ketoeno rate is mentioned. A COOH group, a -P(O) (OH)<sub>2</sub> group, and especially a -OP(O) (OH)<sub>2</sub> group are especially preferred. These bases may form the alkaline metal etc. and the salt, and may form inner salt. If an acidic group is contained like [ in case a methine chain forms a squarylium ring and a crocodile NIUMU ring ] in the case of poly methine coloring matter, it will be good also considering this portion as bond groups.

[0050]Hereafter, the desirable sensitizing dye used for a photosensitive layer is explained concretely.

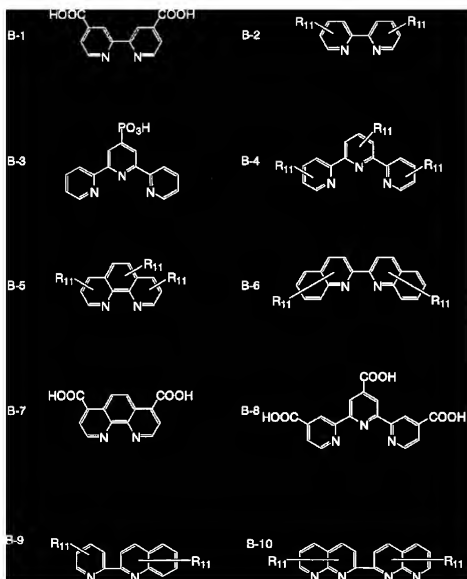
(a) As for a metal atom, when organometallic complex pigment color matter is metal complex coloring matter,

it is preferred that it is ruthenium Ru. As ruthenium complex coloring matter, for example A U.S. Pat. No. 4927721 item, said 4684537 No., The complex pigment of a statement is mentioned to No. world JP,98,B / [ said 5084365 No., said 5350644 No., said 5463057 No., said 5525440 No., JP,7-249790,A, Patent Publication Heisei No. 504512 / ten to /, and ] 50393 etc.

[0051]The ruthenium complex coloring matter furthermore used by this invention is following general formula (I): $(A^1)_p Ru (B-a) (B-b) (B-c) \dots (I)$

It is preferred for it to be alike and to be expressed more.  $A^1$  expresses the ligand chosen from the group which consists of Cl, SCN,  $H_2O$ , Br, I, CN, NCO, and SeCN among general formula (I), and p is an integer of 0-3. B-a, B-b, and B-c are the following formulas B-1 to B-10 independently, respectively. : [0052]

[Formula 1]



[0053](However, if  $R_{11}$  expresses a hydrogen atom or a substituent and considers it as a substituent.) The alkyl group which is not replaced [ substitution with a halogen atom and 1-12 carbon atoms, or ], The aryl group which is not replaced [ substitution with the aralkyl group which is not replaced / substitution with

7-12 carbon atoms, or / or 6-12 carbon atoms, or ], A carboxylic acid group and a phosphate group (the acid radical of these may form the salt) are mentioned, Straight chain shape or branched state may be sufficient as the alkyl part of an alkyl group and an aralkyl group, and a monocycle or polycyclic (a condensed ring, a ring set) may be sufficient as the aryl portions of an aryl group and an aralkyl group. The organic ligand chosen from the compound expressed is expressed. B-a, B-b, and B-c may be the same, or may differ from each other.

[0054] Although a desirable example of organometallic complex coloring matter is shown below, this invention is not limited to these.

[0055]

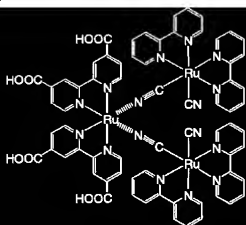
[Formula 2]

(A) <sub>p</sub> Ru(B-a)(B-b)(B-c) . . . (1)						
	A <sub>1</sub>	p	B-a	B-b	B-c	R <sub>11</sub>
R-1	SCN	2	B-1	B-1	—	—
R-2	CN	2	B-1	B-1	—	—
R-3	Cl	2	B-1	B-1	—	—
R-4	CN	2	B-7	B-7	—	—
R-5	SCN	2	B-7	B-7	—	—
R-6	SCN	2	B-1	B-2	—	H
R-7	SCN	1	B-1	B-3	—	—
R-8	Cl	1	B-1	B-4	—	H
R-9	I	2	B-1	B-5	—	H
R-10	SCN	3	B-8	—	—	—
R-11	CN	3	B-8	—	—	—
R-12	SCN	1	B-2	B-8	—	H
R-13	—	0	B-1	B-1	B-1	—

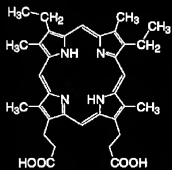
[0056]

[Formula 3]

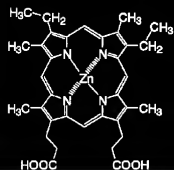
R-14



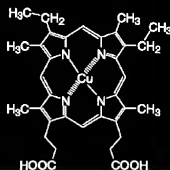
R-15



R-16



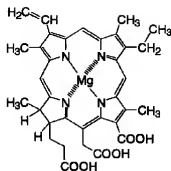
R-17



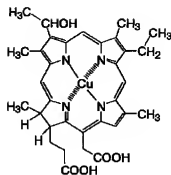
[0057]

[Formula 4]

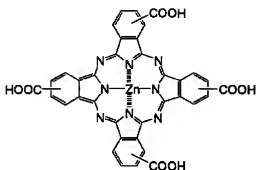
R-18



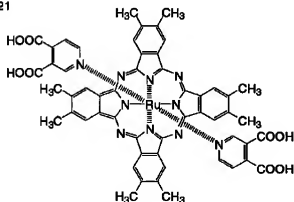
R-19



R-20



R-21



[0058](b) The methine coloring matter with preferred coloring matter used for methine coloring matter this invention is poly methine coloring matter, such as cyanine dye, merocyanine dye, and SUKUWARIRIUMU coloring matter. The example of the poly methine coloring matter preferably used by this invention, They are JP,11-35836,A, JP,11-158395,A, JP,11-163378,A, JP,11-214730,A, JP,11-214731,A, European patent No. 892411, and coloring matter given in each the 911841 No. specification. About the synthetic method of these coloring matter. F.M Harmer (F. M.Hamer) work "heterocyclic party \*\*\*\*\*- Cyanine Dyes and Related Compounds (Heterocyclic Compounds-Cyanine Dyes.) and Related Compounds", John Willie and

Suns (John Wiley & Sons)-New York, London, 1964 annual publications, Day em Sturmer (D. M.Sturmer) work "heterocyclic Compounds-Special topics in heterocyclic chemistry (Heterocyclic Compounds-Special.) topics in heterocyclic chemistry", Chapter 18, Section 14, the 482nd to 515 pages, John - Willie and Suns (John Wiley & Sons)-New York, London, 1977 annual publications, "ROZZU chemistry OBU carbon party UNZU (Rodd's Chemistry of CarbonCompounds)" 2nd.Ed.vol.IV, part 8, 1977 \*\*, Chapter 15, the 369th to 422 pages, ERUSEBIA science public company ink (Elsevier Science Publishing Company Inc.) company \*\*, New York, the British patent No. 1,077,611, Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal, the 40th volume, It is indicated in the literature etc. which were quoted by No. 3, 253-258 pages, Dyes and Pigments, the 21st volume, 227-234 pages, and these articles.

[0059]In addition, phthalocyanine and naphthalocyanine, and the derivative, metal phthalocyanines, Metal naphthalocyanine, the porphyrins containing the derivative, tetraphenylporphyrin, and tetraaza porphyrin, the derivative and metalloporphyrin, its derivative, etc. can be used preferably. The coloring matter used for dye laser can be used for this invention.

[0060](4) In order to make coloring matter stick to an adsorption semiconductor particulate of coloring matter to a semiconductor particulate, a method of immersing a conductive substrate which has the semiconductor particle layer dry well in a solution of coloring matter, or applying a solution of coloring matter to a semiconductor particle layer can be used. In the case of the former, it is usable in dip coating, a dip method, the roller method, the air knife method, etc. In the case of dip coating, adsorption of coloring matter may be performed at a room temperature, and it may carry out by carrying out heating flowing back as indicated to JP,7-249790,A. Latter coating methods include the wire bar method, the slide hopper method, the extrusion method, the curtain method, spin method, a spray method, etc. one desirable as a solvent which dissolves coloring matter -- alcohols (methanol.) nitril (acetonitrile.), such as ethanol, t-butanol, and benzyl alcohol Nitromethanes, such as propionitrile and 3-methoxy propionitrile, halogenated hydrocarbon (dichloromethane, a dichloroethane, and chloroform.) Ether, such as chlorobenzene (diethylether, tetrahydrofuran, etc.), dimethyl sulfoxide and amide (N,N-dimethylformamide.) N-methyl pyrrolidone, such as N,N-dimethyl acetamido, 1,3-dimethylimidazolidinone, 3-methyl oxazolidinone, ester species (ethyl acetate, butyl acetate, etc.), Carbonic ester, ketone (diethyl carbonate, ethylene carbonate, propylene carbonate, etc.), hydrocarbon (acetone, 2-butanone, cyclohexanone, etc.) (hexane, petroleum ether, benzene, toluene, etc.), and these mixed solvents are mentioned.

[0061]All the amounts of adsorption of coloring matter have preferred per [ unit surface area ( $1 \text{ m}^2 / 0.01$  ] - 100mmol of a porosity semiconductor electrode board. As for the amount of adsorption to a semiconductor particulate of coloring matter, it is preferred that it is the range of per [ semiconductor particulate  $1 \text{ g} / 0.01$  ] - 1mmol. The sensitization effect in a semiconductor is fully acquired by considering it as the amount of adsorption of such coloring matter. On the other hand, if there is too little coloring matter, the sensitization effect will become insufficient, and if there is too much coloring matter, coloring matter which has not adhered to a semiconductor will float, and it becomes the cause of reducing the sensitization effect. A colorless compound may be added to coloring matter and coadsorption may be carried out to a semiconductor particulate in order to reduce interactions, such as condensation between coloring matter. An effective compound for this purpose is a compound with surface activity character and structure, for example, a steroid compound (for example, chenodeoxycholic acid) etc. which have a carboxyl

group are mentioned.

[0062]After adsorbing coloring matter, amines may be used and the surface of a semiconductor particulate may be processed, in order to promote removal of excessive coloring matter. Pyridine, 4-t-butylpyridine, polyvinyl pyridine, etc. are mentioned as desirable amines. When these are fluids, it may use as it is, and it may dissolve and use for an organic solvent.

[0063](C) A charge transfer layer charge transfer layer is a layer containing a charge transporting material which has the function to supplement an oxidant of coloring matter with an electron. It is necessary to secure a light transmittance state in this invention, and the thinner one of a charge transfer layer is preferred. Desirable thickness of a charge transfer layer is 0.001-50 micrometers, is 0.1-30 micrometers more preferably, and is 0.5-20 micrometers especially preferably.

[0064]As an example of a typical charge transporting material which can be used by this invention, \*\* As an ion transport material, a solution (electrolysis solution) which ion of a redox couple dissolved, what is called a gel electrolyte with which gel of a polymer matrix was impregnated in a solution of a redox couple, a fused salt electrolyte containing a oxidation reduction counter ion, and also a solid electrolyte are mentioned. Carrier movement in \*\* solid other than a charge transporting material in which ion is concerned can also use an electron transport material and an electron hole (hole) transported material as a material in connection with electrical conduction. These can be used together.

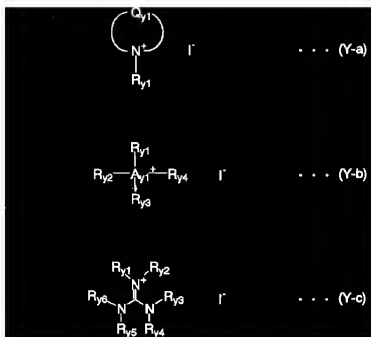
[0065](1) A fused salt electrolyte fused salt electrolyte is the most preferred for the purpose of a viewpoint of coexistence of photoelectric conversion efficiency and endurance to this invention. When using a fused salt electrolyte for an optoelectric transducer of this invention, For example, known iodine salt, such as pyridinium salt, imidazolium salt, a triazolium salt, etc. which are indicated to WO 95/No. 18456, JP.8-259543,A, electrochemistry, the 65th volume, No. 11, 923 pages (1997), etc., can be used.

[0066]As fused salt which can be used preferably, what is expressed by either a following general formula (Y-a), (Y-b) and (Y-c) is mentioned.

[0067]

[Formula 5]





[0068] Q<sub>y1</sub> expresses the atom group who can form the aromatic cation of 5 or 6 membered-rings with a nitrogen atom among a general formula (Y-a). As for Q<sub>y1</sub>, it is preferred to be constituted by one or more sorts of atoms chosen from the group which consists of a carbon atom, a hydrogen atom, a nitrogen atom, an oxygen atom, and a sulfur atom. The five-membered ring formed of Q<sub>y1</sub>. An oxazole ring, a thiazole ring, an imidazole ring, a pyrazole ring, an isoxazole ring, It is preferred that they are a thiadiazole ring, an oxadiazole ring, or a triazole ring, it is more preferred that they are an oxazole ring, a thiazole ring, or an imidazole ring, and it is preferred that they are especially an oxazole ring or an imidazole ring. As for six membered-rings formed of Q<sub>y1</sub>, it is preferred that they are a pyridine ring, a pyrimidine ring, a pyridazine ring, a pyrazine ring, or a triazine ring, and it is more preferred that it is a pyridine ring.

[0069] A<sub>y1</sub> expresses a nitrogen atom or a phosphorus atom among a general formula (Y-b).

[0070] A general formula (Y-a), (Y-b) and (Y-c) inner R<sub>y1</sub> - R<sub>y6</sub> are alkyl groups (even if it is 1-24 carbon atoms and straight chain shape preferably and is branched state) which is not replaced [ substitution or ] independently, respectively. May be cyclic and For example, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, An isopropyl group, a pentyl group, a hexyl group, an octyl group, a 2-ethylhexyl group, t-octyl group, a decyl group, dodecyl, a tetradecyl group, 2-hexyldecyl group, Alkenyl groups which are not replaced [ substitution or ], such as an octadecyl group, a cyclohexyl group, and a cyclopentyl group (it may be 2-24 carbon atoms and straight chain shape preferably, or may be branched state, and) For example, a vinyl group, an allyl group, etc. are expressed, and it is an alkyl group with 2-18 carbon atoms, or an alkenyl group with 2-18 carbon atoms more preferably, and is an alkyl group with 2-6 carbon atoms especially preferably.

[0071] Among R<sub>y1</sub> in a general formula (Y-b) - R<sub>y6</sub>, a non-aromatic ring in which two or more connect with mutually and they contain A<sub>y1</sub> may be formed, among R<sub>y1</sub> in a general formula (Y-c) - R<sub>y6</sub>, two or more may connect mutually and they may form a ring structure.

[0072] A general formula (Y-a), (Y-b), inner Q<sub>y1</sub> and R<sub>y1</sub> - R<sub>y6</sub> may have a substituent, and as an example of a desirable substituent, halogen atoms (F, Cl, Br, I, etc.), a cyano group, and an alkoxy group (a methoxy

group.) aryloxy groups (phenoxy group etc.), such as an ethoxy basis, and an alkylthio group (a methylthio group.) Alkoxy carbonyl groups, such as an ethyl thio group (ethoxycarbonyl group etc.), carbonic ester groups (ethoxycarbonyloxy group etc.) and an acyl group (an acetyl group.) sulfonyl groups (a methane sulfonyl group.), such as a propionyl group and benzoyl Acyloxy groups, such as a benzenesulfonyl group (an acetoxyl group, a benzoyloxy group, etc.), A sulfonyloxy group (a methane sulfonyloxy group, a toluenesulfonyloxy group, etc.), phosphonyl groups (diethyl phosphonyl group etc.) and an amide group (an acetilamino group.) Carbamoyl groups (N,N-dimethylcarbamoyl group etc.), such as a benzoylamino group, alkyl groups (a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, a cyclopropyl group, a butyl group, a 2-carboxyethyl group, benzyl, etc.), an aryl group (a phenyl group, a toluyl group, etc.), Heterocycle groups (a pyridyl group, an imidazolyl group, a furanyl group, etc.), alkenyl groups (a vinyl group, 1-propenyl group, etc.), etc. are mentioned.






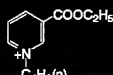
[0073] A compound expressed by a general formula (Y-a), (Y-b), or (Y-c) may form a polymer via  $Q_{y1}$  or  $R_{y1}$  -  $R_{y8}$ .

[0074] Such fused salt can also be used together with fused salt which could use it alone, or could use it having mixed two or more sorts and which replaced an iodine anion with other anions. As an iodine anion and an anion to replace, Halide ion,  $NSC^-$  ( $Cl^-$ ,  $Br^-$ , etc.),  $BF_4^-$ ,  $PF_6^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  ${}_2(CF_3SO_2) N^-$ ,  $(CF_3CF_2SO_2) {}_2N^-$ ,  $CF_3SO_3^-$ ,  $CF_3COO^-$ ,  $Ph_3B^-$ ,  ${}_3(CF_3SO_2) C^-$ , etc. are mentioned as a desirable example, and it is more preferred that they are  ${}_2(CF_3SO_2) N^-$  or  $BF_4^-$ . Other iodine salt, such as  $LiI$ , can also be added.

[0075] Although an example of fused salt preferably used by this invention is given to below, it is not necessarily limited to these.



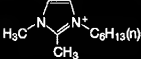
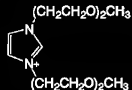
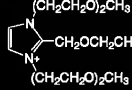
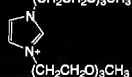
[0076]

[Formula 6]

(Y1)		X <sup>-</sup>	Y1-1 X=I Y1-2 X=BF <sub>4</sub> Y1-3 X=N(SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Y1-4 X=PF <sub>6</sub>
(Y2)		X <sup>-</sup>	Y2-1 X=I Y2-2 X=BF <sub>4</sub> Y2-3 X=N(SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Y2-4 X=PF <sub>6</sub>
(Y3)		X <sup>-</sup>	Y3-1 X=I Y3-2 X=BF <sub>4</sub> Y3-3 X=N(SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
(Y4)		X <sup>-</sup>	Y4-1 X=I Y4-2 X=BF <sub>4</sub> Y4-3 X=N(SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
(Y5)		X <sup>-</sup>	Y5-1 X=I Y5-2 X=BF <sub>4</sub> Y5-3 X=N(SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
(Y6)		X <sup>-</sup>	Y6-1 X=I Y6-2 X=BF <sub>4</sub> Y6-3 X=N(SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>

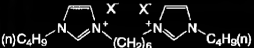
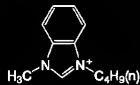
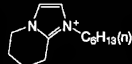
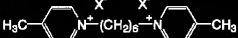
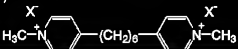
[0077]

[Formula 7]

(Y7)		X <sup>-</sup>	Y7-1 X=I Y7-2 X=BF <sub>4</sub> Y7-3 X=N(SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Y7-4 X=Br
(Y8)		X <sup>-</sup>	Y8-1 X=I Y8-2 X=BF <sub>4</sub> Y8-3 X=N(SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
(Y9)		X <sup>-</sup>	Y9-1 X=I Y9-2 X=BF <sub>4</sub> Y9-3 X=N(SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
(Y10)		X <sup>-</sup>	Y10-1 X=I Y10-2 X=BF <sub>4</sub> Y10-3 X=N(SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
(Y11)		X <sup>-</sup>	Y11-1 X=I Y11-2 X=BF <sub>4</sub> Y11-3 X=N(SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
(Y12)		X <sup>-</sup>	Y12-1 X=I Y12-2 X=BF <sub>4</sub> Y12-3 X=N(SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>

[0078]

[Formula 8]

<p>(Y13)</p> 	<p>Y13-1 X=I Y13-2 X=BF<sub>4</sub> Y13-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub></p>
<p>(Y14)</p> 	<p>Y14-1 X=I Y14-2 X=BF<sub>4</sub> Y14-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub></p>
<p>(Y15)</p> 	<p>Y15-1 X=I Y15-2 X=BF<sub>4</sub> Y15-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub></p>
<p>(Y16)</p> 	<p>Y16-1 X=I Y16-2 X=BF<sub>4</sub> Y16-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub></p>
<p>(Y17)</p> 	<p>Y17-1 X=I Y17-2 X=BF<sub>4</sub> Y17-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub></p>

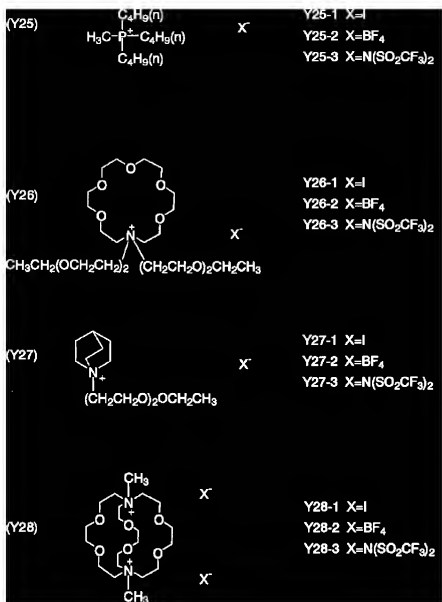
[0079]

[Formula 9]

(Y18)	$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{N}^+\begin{array}{c}\text{CH}_2\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2\text{CH}_3\end{array}-\text{C}_4\text{H}_9(\text{n})$	X <sup>-</sup>	Y18-1 X=I Y18-2 X=BF <sub>4</sub> Y18-3 X=N(SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Y18-4 X=PF <sub>6</sub>
(Y19)	$\text{H}_3\text{C}-\text{N}^+\begin{array}{c}\text{CH}_2\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2\text{CH}_3\end{array}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_3$	X <sup>-</sup>	Y19-1 X=I Y19-2 X=BF <sub>4</sub> Y19-3 X=N(SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
(Y20)	$\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2-\text{N}^+\begin{array}{c}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_3 \\   \\ (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_3\end{array}-\text{C}_4\text{H}_9(\text{n})$	X <sup>-</sup>	Y20-1 X=I Y20-2 X=BF <sub>4</sub> Y20-3 X=N(SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
(Y21)	$(\text{i})\text{C}_3\text{H}_7-\text{N}^+\begin{array}{c}(\text{i})\text{C}_3\text{H}_7 \\   \\ \text{CH}_3\end{array}-\text{CH}_2\text{CH}_3$	X <sup>-</sup>	Y21-1 X=I Y21-2 X=BF <sub>4</sub> Y21-3 X=N(SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
(Y22)	$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{N}^+\begin{array}{c}\text{CH}_2\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2\text{CH}_3\end{array}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$	X <sup>-</sup>	Y22-1 X=I Y22-2 X=BF <sub>4</sub> Y22-3 X=N(SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
(Y23)	$\text{H}_3\text{C}-\text{N}^+\begin{array}{c}\text{C}_4\text{H}_9(\text{n}) \\   \\ \text{C}_4\text{H}_9(\text{n})\end{array}$	X <sup>-</sup>	Y23-1 X=I Y23-2 X=BF <sub>4</sub> Y23-3 X=N(SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
(Y24)	$\text{H}_3\text{C}-\text{N}^+\begin{array}{c}\text{C}_4\text{H}_9(\text{n}) \\   \\ \text{C}_4\text{H}_9(\text{n})\end{array}$	X <sup>-</sup>	Y24-1 X=I Y24-2 X=BF <sub>4</sub> Y24-3 X=N(SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>

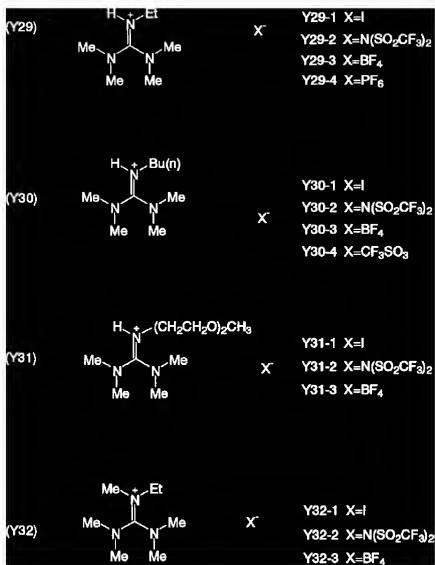
[0080]

[Formula 10]



[0081]

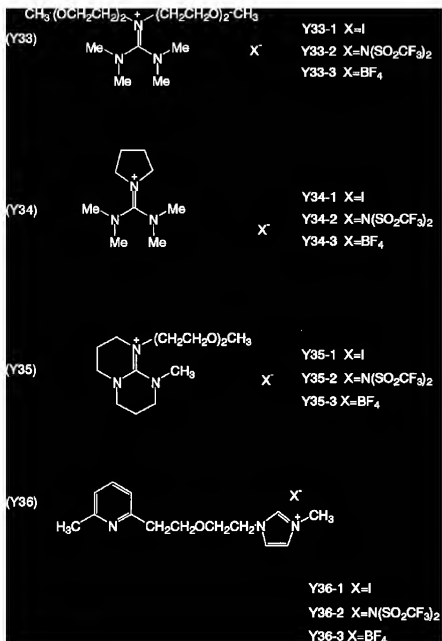
[Formula 11]



[0082]

[Formula 12]





[0083] It is more desirable not to use a solvent for the above-mentioned fused salt electrolyte. Although the solvent mentioned later may be added, as for the content of fused salt, it is preferred that it is more than 50 mass % to the whole electrolyte composition, and it is preferred that it is especially more than 90 mass %. It is preferred that more than 50 mass % is iodine salt among salts.

[0084] It is preferred to add iodine to an electrolyte composition, as for content of iodine, it is preferred that it is [ as opposed to / the whole electrolyte composition / in this case ] 0.1 to 20 mass %, and it is more preferred that it is 0.5 to 5 mass %.

[0085] (2) As for an electrolysis solution, when using an electrolysis solution for an electrolysis solution charge transfer layer, it is preferred to comprise an electrolyte, a solvent, and an additive. An electrolyte of this invention is the combination (as an iodide) of I<sub>2</sub> and an iodide. [ LiI and ] Metal iodides, such as NaI, KI,

CsI, and  $\text{CaI}_2$ , or tetra alkylammonium iodide, Iodine salt of the 4th class ammonium compounds, such as pyridinium iodide and imidazolium iodide, etc., Combination of  $\text{Br}_2$  and a bromide (as a bromide) [LiBr and ] Metal bromides, such as NaBr, KBr, CsBr, and  $\text{CaBr}_2$ , Or others which are the bromine salt of the 4th class ammonium compounds, such as a tetra alkylammonium star's picture and a pyridinium star's picture, etc., Sulfur compounds, such as metal complexes, such as a ferrocyanic acid salt–ferricyanide acid salt and ferrocene ferricinium ion, sodium polysulfide, and alkyl thiol alkyl disulfide, viologen coloring matter, hydroquinone quinone, etc. can be used. An electrolyte which combined iodine salt of the 4th class ammonium compounds, such as  $\text{I}_2$ , LiI, pyridinium iodide, imidazolium iodide, also in this is preferred in this invention. An electrolyte mentioned above may be mixed and used.

[0086]desirable electrolytic concentration of more than 0.1M is below 15M, and more than 0.2M is below 10M still more preferably. Addition concentration of desirable iodine in a case of adding iodine to an electrolyte is less than more than 0.01M0.5M.

[0087]As for a solvent used for an electrolyte, it is desirable for a dielectric constant to be high in improving ionic mobility low, and for viscosity to be a compound which improves effective-carriers concentration and can reveal outstanding ion conductivity. As such a solvent, carbonate compounds, such as ethylene carbonate and propylene carbonate, Heterocyclic compounds, such as 3-methyl-2-oxazolidinone, dioxane, Ether compounds, such as diethylether, ethylene glycol dialkyl ether, Propylene glycol dialkyl ether, polyethylene–glycol dialkyl ether, Chain ether, such as polypropylene–glycol dialkyl ether, Methanol, ethanol, ethylene glycol monoalkyl ether, Propylene glycol monoalkyl ether, polyethylene–glycol monoalkyl ether, Alcohols, such as polypropylene–glycol monoalkyl ether, Ethylene glycol, propylene glycol, a polyethylene glycol, A polyhydric alcohol class of a polypropylene glycol, glycerin, etc., acetonitrile, Aprotic polar substances, such as nitrile compounds, such as guru taro dinitrile, methoxy acetonitrile, propionitrile, and benzonitrile, dimethyl sulfoxide, and sulfolane, water, etc. can be used.

[0088]At this invention, it is J. Am. Ceram. Soc. and 80. (12) Basic compounds, such as *ter*-butylpyridine which is indicated to 3157–3171 (1997), 2–picoline, a 2,6–lutidine, can also be added. in a desirable density range in a case of adding a basic compound, more than 0.05M is below 2M.

[0089](3) It can also be used in gel electrolyte this invention, making an electrolyte able to gel with techniques, such as polymer addition, oil gelatinizing agent addition, a polymerization containing polyfunctional monomer, and crosslinking reaction of polymer (solidification). When making it gel by polymer addition, it is "Polymer Electrolyte Revi ews-1 and 2" (J. R.MacCallum and C.A. Vincent). [ jointly and ] Although a compound indicated to ELSEVIER APPLIED SCIENCE can be used, especially polyacrylonitrile and polyvinylidene fluoride can be used preferably. By oil gelatinizing agent addition. It is J. Chem Soc. Japan, Ind. Chem.Sec., 46,779(1943), J. Am. Chem. Soc., 111,5542(1989), J. Chem. Soc., Chem.Communwhen making it gel. . 1993, 390, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 35–1949 (1996), Although Chem. Lett., 1996, 885, J. Chm. Soc., Chem. Commun., 1997, and a compound indicated to 545 can be used, a desirable compound is a compound which has amide structure in molecular structure.

[0090](4) In hole transporting material this invention, a hole transporting material of a solid which combined organicity, inorganic matter, or these both can be used instead of ion–conductive electrolytes, such as fused salt.

[0091](a) As an organic hole transporting material applicable to organic hole transporting material this

invention, The N,N'-diphenyl N, N'-bis(4-methoxyphenyl)-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine (J. Hagen et al., Synthetic Metal 89 (1997) 215-220), A 2,2',7,7'-tetrakis (N,N-di-p-methoxy phenylamine) 9,9'-spirobifluorene (Nature, Vol.395, 8 Oct.1998, p583-585, and WO97/10617), An aromatic diamine compound which connected the 3rd class aromatic amine unit of 1,1-bis[4-(di-p-tolylamino) phenyl] cyclohexane (JP,59-194393,A), 4,4, aromatic amine which two or more fused aromatic rings replaced by a nitrogen atom including two or more tertiary amine represented with \*\*BISU [(N-1-naphthyl) -N-phenylamino] biphenyl (JP,5-234681,A), Aromatic triamine (U.S. Pat. No. 4,923,774, JP,4-308688,A), N,N'-diphenyl N which have starburst structure with a derivative of triphenylbenzene. Aromatic diamine, such as N'-bis(3-methylphenyl)-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine (U.S. Pat. No. 4,764,625), alpha, alpha, alpha', alpha' - tetramethyl alpha and alpha'-bis(4-di-p-tolylamino phenyl)-p-xylene (JP,3-269084,A), As a p-phenylene diamine derivative and the whole molecule, a triphenylamine derivative unsymmetrical in three dimensions (JP,4-129271,A), A compound which an aromatic diamino group replaced by a pyrenyl group (JP,4-175395,A), Aromatic diamine which connected the 3rd class aromatic amine unit by ethylene (JP,4-264189,A), Aromatic diamine which has styryl structure (JP,4-290851,A), A benzylphenyl compound (JP,4-364153,A), a thing which connected tertiary amine by a fluorene group (JP,5-25473,A), Triamine compound (JP,5-239455,A), pith dipyriddy aminobiphenyl (JP,5-320634,A), N, N, and N-triphenylamine derivative (JP,6-1972,A), Aromatic amine shown in aromatic diamine (JP,7-138562,A) which has FENO affected gin structure, a diaminophenyl phenanthridine derivative (JP,7-252474,A), etc. can be used preferably.

[0092] An alpha-octylthiophene and alpha, and omega-dihexyl- alpha-octylthiophene (Adv. Mater. 1997, 9, NO.7, p557), A hexadecyl DODESHI thiophene (Angew.Chem. Int. Ed. Engl. 1995, 34, No.3, and p303-307), Oligo thiophene compounds, such as 2,8-dihexyl ANSURA [2,3-b:6,7-b'] dithio Foehn (JACS, Vol120, NO.4-1998, p664-672), Polypyrrole (K. Murakoshi et al., Chem.Lett. 1997, p471), "Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers Vol.1,2,3, 4" (NALWA work.) Polyacetylene indicated to WILEY publication, and its derivative, Poly (p-phenylene) and its derivative, poly (p-phenylenevinylene) and its derivative, poly thienylene vinylene and its derivative, a polythiophene and its derivative, poly aniline, and its derivative, Conductive polymers, such as a polytoluidine and its derivative, can be used preferably.

[0093] In order to control a dopant level to an electron hole (hole) transported material as indicated to Nature, Vol.395, 8 Oct. 1998, and p583-585. Add a compound containing a cation radical like tris (4-bromophenyl) aminium hexachloro antimonate, or, In order to perform potential control on the surface of an oxide semiconductor (compensation of a space charge layer), a salt like Li [(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N] may be added.

[0094](b) A p type inorganic compound semiconductor can be used as an inorganic hole transporting material inorganic matter hole transporting material. As for a p type inorganic compound semiconductor of this purpose, it is preferred that a band gap is not less than 2 eV, and it is preferred that it is not less than 2.5 more eV. Ionization potential of a p type inorganic compound semiconductor needs to be smaller than ionization potential of conditions to a coloring matter adsorption electrode which can return an electron hole of coloring matter. Although the desirable range of ionization potential of a p type inorganic compound semiconductor changes with coloring matter to be used, generally it is preferred that it is [ not less than 4.5 eV ] 5.5 eV or less, and it is preferred that it is [ not less than 4.7 more eV ] 5.3 eV or less. A desirable p type inorganic compound semiconductor is a compound semiconductor containing copper of monovalence,

As an example of a compound semiconductor containing copper of monovalence.  $\text{CuI}$ ,  $\text{CuSCN}$ ,  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{Cu(In, Ga)Se}_2$ ,  $\text{CuGaSe}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuS}$ ,  $\text{CuGaS}_2$ ,  $\text{CuInS}_2$ ,  $\text{CuAlSe}_2$ , etc. are mentioned. Also in this,  $\text{CuI}$  and  $\text{CuSCN}$  are preferred and  $\text{CuI}$  is the most preferred. As other p type inorganic compound semiconductors,  $\text{GaP}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , etc. can be used.

[0095] As for desirable Hall mobility of a charge transfer layer containing a p type inorganic compound semiconductor, more than  $10^{-4} \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$  is below  $10^{-4} \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ , More than  $10^{-3} \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$  is below  $10^{-3} \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$  still more preferably. Desirable conductivity of a charge transfer layer of more than  $10^{-8} \text{S/cm}$  is below  $10^{-2} \text{S/cm}$ , and more than  $10^{-6} \text{S/cm}$  is 10 or less  $\text{S/cm}$  still more preferably.

[0096] (D) A transparent substrate is optically used for a counter electrode of an element of transparent counter electrode this invention [ a transparent conductive material and if needed ] like the aforementioned transparent conductive base material. As a conducting material used for a counter electrode transparent conductive layer, thin films, such as metal and carbon (for example, platinum, gold, silver, copper, aluminum, magnesium, rhodium, indium, etc.), or conductive metallic oxide is mentioned. This desirable is conductive metallic oxide (what doped fluoride to an indium tin multiple oxide and tin oxide) with transparent character. An example of a desirable transparent substrate is glass or a plastic described by a paragraph of a transparent conductive base material, applies or vapor-deposits the above-mentioned conducting agent to this, and uses it for it as a transparent counter electrode. Although thickness in particular of a counter electrode transparent conductive layer is not restricted, 0.02–10 micrometers is preferred. When a counter electrode conductive layer is metal, a thin layer is used so that it may become transparent. Surface resistance of a counter electrode is so good that it is low. As a range of desirable surface resistance, it is below 80ohms /  $\square$ , and is below 20ohms /  $\square$  still more preferably. It is preferred like a transparent conductive base material to provide a metal lead.

[0097] (E) In order to prevent other layer pair poles and a short circuit of a conductive substrate, it is preferred to paint a thin film layer of a conductive substrate and a semiconductor precise between photosensitive layers as an under coat beforehand for the purpose of preventing degradation by an electrolyte of a conductive layer etc.  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{ZnO}$ , and  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  are preferred as an under coat, and it is  $\text{TiO}_2$  still more preferably. An under coat can be painted, for example by Electrochimica Acta 40, the spray pyrolysis method, a sputtering technique which are indicated to 643–652 (1995), etc. Desirable thickness of an under coat is 5–1000 nm, and its 10–500 nm is still more preferred. A spacer layer for prevention from an electric short circuit can also be provided between a photosensitive layer and a counter electrode layer.

[0098] Functional layers, such as a protective layer, an antireflection layer, and an ultraviolet absorption layer, may be provided in both a conductive substrate, and both [ one side or ] which act as an electrode. Vacuum deposition, the sticking method, etc. can be used for formation of such a functional layer according to its construction material besides the applying methods, such as the slide hopper method and the extrusion method.

[0099] (F) Double an internal structure of an example optoelectric transducer of an internal structure of an optoelectric transducer with the purpose, and various gestalten are possible for it. An example of laminated constitution is shown in drawing 2 – 5.

[0100] The photosensitive layer 20 which becomes one side of the substrate 50 with water-white drawing 2

from a dye sensitizing porosity semiconductor via the transparent conductive layer 10 is covered. The charge transfer layer 30 is placed by the lower layer, the transparent substrate 50 which supported the counter electrode conductive layer 40 of a light transmittance state as a counter electrode to the bottom of the heap is arranged, and these electrode layers are the cells of structure laminated by taking electrical junction mutually. Even if it may be the same substance, or it may differ, those substrates 50 are also the same and 10 and 40 of a transparent conductive layer differ from each other (for example, glass and a transparent plastic film should put together), it is good. Composition of drawing 3 is an example for which two sorts of photosensitive layers are used. The photosensitive layer 20a and the photosensitive layer 20b are covered by both sides of the water-white base material 50 via the transparent conductive layer 10. It is the composition which consists of 2 sets of optoelectric transducers by which the water-white base material 50 which the charge transfer layer 30 was placed by each outside, and formed the counter electrode transparent conductive layer 40 in both outermost part as a counter electrode has been arranged. In this element, two sorts of photosensitive layers may be photosensitive layers from which a sensitization wavelength area differs, and may be the same photosensitive layers of a sensitization wavelength area. Although an optoelectric transducer of drawing 4 comprises 2 sets of optoelectric transducers like drawing 3, a transparent counter electrode is arranged inside and it arranges a photosensitive layer and a transparent conductive base material outside. Drawing 5 is the composition in which a transparent conductive base material and a transparent counter electrode of laminated constitution of drawing 2 were made to insert the metal lead 11. Although it has emphasized that width of a metal lead is intelligible by a diagram, the occupation area (at the having seen from the light incidence side time) is made into 20% or less.

[0101] Since an optoelectric transducer of this invention is transparent, light can be entered from any side, but in order to raise generation efficiency, it is preferred to arrange so that a stronger light may enter from the transparent conductive base material side (namely, the photosensitive layer side). For example, when applying to a windowpane, it is preferred at the time of composition of drawing 2 to turn a transparent conductive base material to the outdoors, and to turn a transparent counter electrode indoors.

[0102][2] It is made to make a photoelectric cell of photoelectric cell this invention work to the above-mentioned optoelectric transducer in an external circuit. As for a photoelectric cell, in order to prevent degradation of a structure and vaporization of contents, it is preferred to seal the side with polymer, adhesives, etc. The external circuit itself connected to a conductive substrate and a counter electrode via a lead may be publicly known. A thing it was made to make generate especially under sunlight among photoelectric cells is a solar cell. When applying an optoelectric transducer of this invention to an outdoor solar cell, the transmitted light can be used for other systems (lighting using infrared rays from a thermal storage system and a roof, etc.). Especially an optoelectric transducer of the light transmittance state of this invention by using as a windowpane or using as an optoelectric transducer of film state stuck on the conventional windowpane, "Optical power generation glass" which has a function of a window with moderate transparency and a light blocking effect, a power generation function, a colorful interior function, etc. can be constituted.

[0103][3] An optoelectric transducer of photosensor this invention can be used also as a light transmission type photosensor. Characteristic application is possible as a large area sensor (namely, position sensitive type sensor) which has the arrangement of a pixel unit especially. For example, an external light, a luminosity,

and its distribution are monitored, this information is fed back to control of apparatus, putting an optoelectric transducer of this invention on a window of a building or a device, or a front face of apparatus, and holding the permeability of light, and it becomes possible to control the target phenomenon.

[0104]An image sensor can be formed by making two or more these arrange the above-mentioned photosensor in two dimensions as one pixel. Thereby, two-dimensional picture information can be obtained as an electrical signal.

[0105]

[Example]Hereafter, although an example explains this invention concretely, this invention is not limited to these. At this example, the transparent photoelectric cell which consists of lamination of drawing 5 was assembled in the following procedure.

[0106]1. One side of a PET sheet with a thickness of 80 micrometers which supported the transparent conductive base material and the production  $\text{SiO}_2$  film of the transparent counter electrode is covered with the mask of the polyimide film which provided the lead pattern, With the vacuum deposition method, platinum was vapor-deposited via the mask and the platinum lead pattern (0.4 mm in width and 500 nm in thickness) was created. Besides, the whole surface is uniformly coated with the thin film of indium tin oxide (ITO) by vacuum sputtering process, Surface resistance about  $80\text{hm}/\square$  (200 nm in thickness and ) \*\*, and light transmittance covered 90% (wavelength of 500 nm) of conductive ITO film on one side of the base material which provided the lead pattern, and formed the transparent conductive base material (transparent counter electrode). This transparent conductive base material (transparent counter electrode) was 93% in the transparent numerical aperture (rate that the area except a lead pattern occupies to a whole base material surface product).

[0107]2. In accordance with the manufacturing method of a statement, in the J.Am.Ceramic Soc.80 volume of preparation C.J.Barbe and others of titanium dioxide particle content coating liquid, and the paper of p3157, Titanium tetra isopropoxide was used for the titanium material, the temperature of the polymerization reaction in the inside of autoclave was set as 230 \*\*, and the titanium dioxide dispersed matter of 11 % of the weight of titanium dioxide concentration was compounded. The average size of the primary particle of the obtained titanium dioxide particles was about 10 nm. 30% of the weight of the polyethylene glycol (the average molecular weight 20,000, the Wako Pure Chem make) was added and kneaded to the titanium dioxide to this dispersed matter, and viscous coating liquid was obtained.

[0108]3. The coating liquid of the above 2 is applied to the ITO covering surface side of the transparent conductive base material produced by the production above 1 of the titanium dioxide electrode by a thickness of 50 micrometers with a doctor blade method, After drying for 60 minutes at 25 \*\*, it heat-treated for 60 minutes at 150 \*\* under the exposure of ultraviolet rays, and the thin layer of the porous titanium dioxide was formed on the PET sheet base material. The coating volume of the titanium dioxide was  $4\text{ g}/\text{m}^2$ , and thickness was 3 micrometers.

[0109]4. As sensitizing dye which has absorption in the preparation long wavelength side of a coloring matter adsorption solution to 750 nm, and has an absorption peak in blue - green regions, Ru complex pigment (coloring matter R-1) of the above-mentioned example was dissolved in the mixed solvent of dry acetonitrile:t-butanol (1:1) by concentration  $3 \times 10^{-4}\text{mol/L}$ , and the coloring matter adsorption solution was prepared.

[0110]5. The titanium dioxide electrode of the adsorption above of coloring matter was immersed in the above-mentioned coloring matter solution for adsorption, and was neglected at 40 °C under stirring for 3 hours. Thus, after making coloring matter stick to a titanium dioxide particulate layer, the electrode was washed by acetonitrile and the dye sensitizing titanium dioxide electrode was produced.

[0111]6. It was failed to scratch a part of TiO<sub>2</sub> layer of the production dye sensitizing TiO<sub>2</sub> electrode of a photoelectric cell, and the euphotic zone of 12.0 cm of acceptance surface product <sup>2</sup> (3.0x4.0 cm) was formed. In the acceptance surface, it became the shape from which the 0.4-mm-wide platinum lead was arranged in the pitch (cycle) of 5 mm in parallel with the 3.0-cm neighborhood of an acceptance surface. this titanium dioxide electrode and transparent counter electrode (what was produced by 1.) were piled up so that a photosensitive layer and a counter electrode transparent conductive layer might face mutually according to the lamination of drawing 5 (a platinum lead laps mutually and faces each other -- as). Among these substrates, as a frame-shaped spacer, it inserted and the polyethylene film (10 micrometers in thickness) of thermo-compression-bonding nature was piled up so that a photosensitive layer might be surrounded, and two or more substrates which heated the spacer part at 120 °C and were laminated were stuck by pressure, and it fixed. Furthermore, the seal of the edge part of a cell was carried out with epoxy resin adhesive.

[0112]Next, it let the stoma for electrolysis solution pouring in beforehand provided in the corner part of the spacer pass, and the room temperature fused salt electrolyte constituent which comprises the presentation of Y7-2/Y8-1 / <sub>iodine</sub> =15:35:1 (weight ratio) was infiltrated into inter-electrode space by a 50 °C basis using capillarity. All of the above cell fabrication process and the process of electrolysis solution pouring were carried out in above-mentioned dew point-60 °C dry air. The cell was attracted under the vacuum after pouring of fused salt for several hours, the inside of a cell was deaerated, and low melting glass stopped the stoma for pouring in after the end. The transparent optoelectric transducer (transparent photoelectric cell) of this invention which uses a transparent plastic as a base material as mentioned above was produced (example 3).

[0113]The transparent optoelectric transducer of this invention was produced using the long wavelength coloring matter R-10 which changes to R-1 used in the above-mentioned example as sensitizing dye, and has [ way / similar ] absorption in the visible region up to 900 nm (example 4). The photoelectric cell (examples 1, 2, 5-9) and the photoelectric cell for comparison (comparative examples 1 and 2) of this invention were produced combining a thing without a platinum lead, the thing which changed the pattern, and the thing which changed the thickness of the titanium dioxide layer, as shown in Table 1.

[0114]Thus, the result of having measured the transmissivity of the opening at 650 nm of the produced photoelectric cell with the spectrophotometer with an integrating sphere is shown in Table 1. In the cell using the coloring matter R-1, the transmission color was deep red, and it was deep green in the cell using R-10.

[0115]7. The xenon lamp (USHIO electrical and electric equipment) of the measurement 500W of photoelectric conversion efficiency was equipped with the compensation filter for sunlight simulations (AM1.5direct by Oriel), and the incident light intensity to the cell irradiated with the imitation sunlight adjusted to 100 mW/cm<sup>2</sup>. The electric generating power of the produced photoelectrochemical cell was inputted into the current potential measuring device (sauce major unit 238 type made from a case rhe), and

current/voltage characteristics were measured. The light energy conversion efficiency ( $\eta$ ) searched for by this was indicated to Table 1 with the contents of the component of a cell. Light energy conversion efficiency is searched for from the incidence energy to all the light sensing portions in connection with photoelectric conversion.

[0116]8. In order to evaluate the homogeneity within a field of the transparency of the organoleptics cell of the transparency by viewing, and transparency, the character array pattern for a test was put on the position 30 cm behind a cell, and the ease of carrying out of distinction when a cell is penetrated and this test pattern is seen was evaluated in five steps of 1 (distinction is difficult)–3 (distinction is possible)–5 (distinction — easy). This result was combined with Table 1 and indicated.

[0117]

[Table 1]

表 1 光透過性電池の光電変換の性能							
実施例番号	増感色素	セルの構成要素			開口部の透過率 650nm (%)	透明開口率 (%)	光エネルギー 変換効率 (%)
		感光層厚み ( $\mu\text{m}$ )	金属リット (mm)	金属リットなし			
実施例 1	R-1	3.0		金属リットなし	50	100	3.2
実施例 2	R-1	3.0	0.4		50	97	3.4
実施例 3	R-1	3.0	0.4		50	93	3.2
実施例 4	R-10	3.0	0.4		44	93	3.5
実施例 5	R-1	7.0	0.4		41	93	5.5
実施例 6	R-10	7.0	0.4		28	93	5.4
実施例 7	R-1	10.0	0.4		18	93	6.0
実施例 8	R-10	10.0	0.4		9	93	5.8
実施例 9	R-1	3.0	1.0		50	83	3.4
比較例 1	R-1	3.0	1.5		50	75	2.9
比較例 2	R-10	3.0	1.5		50	75	2.7

[0118]The following things are clear from the result of Table 1.

- 1) Examples 1–9 have given more than half, i.e., the comparatively good energy conversion efficiency of not less than 3%, of the greatest efficiency (6%) obtained using the cell 7 with a metal lead of this invention, while each maintains three or more visual judgments sufficient transparency. On the other hand, in the comparative examples 1 and 2, conversion efficiency is also low and the transparency of viewing is also bad.
- 2) Also in the series of the cell in which a photosensitive layer has sufficient transmissivity in 650 nm of a light range, in a cell with a low penetration numerical aperture, the penetrable evaluation by viewing is low and efficiency also falls simultaneously from comparison of Example 3, Example 9, and the comparative example 1. Especially in the comparative example 1, coexistence of permeability and efficiency is not attained any longer.
- 3) When the transmissivity measured at 650 nm is less than 20% like Examples 7 and 8, while efficiency is high enough, permeability gets a little bad. Example 8 had the transmissivity of 18% in 700 nm, although transmissivity was less than 9% and 10% in 650 nm.

[0119]Thus, it turns out that the light transmittance state optoelectric transducer according to the conditions of this invention gives good performance in respect of coexistence of a light transmittance state and conversion efficiency from the result of the above-mentioned example. The same result was obtained



also when clear glass was used as a substrate.

[0120]

[Effect of the Invention]By this invention, the optoelectric transducer and photoelectric cell of a light transmittance state excellent in the energy conversion efficiency are provided. The optoelectric transducer of this light transmittance state is applicable to a window, an interior article, etc. which have a power generation function.

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]It is a sectional view showing the desirable composition of the optoelectric transducer of this invention.

[Drawing 2]It is a sectional view showing one example of everything but the composition of the optoelectric transducer of this invention.

[Drawing 3]It is a sectional view showing one example of everything but the composition of the optoelectric transducer of this invention.

[Drawing 4]It is a sectional view showing one example of everything but the composition of the optoelectric transducer of this invention.

[Drawing 5]It is a sectional view showing one example of everything but the composition of the optoelectric transducer of this invention.

[Description of Notations]

10 ... Transparent conductive layer

11 ... Metal lead

20, 20a, 20b ... Photosensitive layer

21 ... Semiconductor particulate

22 ... Coloring matter

23 ... Charge transporting material

30 ... Charge transfer layer

40 ... Counter electrode transparent conductive layer

50 ... Transparent substrate

60 ... Under coat

[Translation done.]

(19)日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11)特許公開番号

特開2001-320068

(P2001-320068A)

(43)公開日 平成13年11月16日(2001.11.16)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト <sup>*</sup> (参考)
H 0 1 L 31/04		H 0 1 L 31/04	E 5 F 0 5 1
31/0264		31/08	L 5 F 0 8 8

審査請求 未請求 請求項の数18 ○L (全 25 頁)

(21)出願番号 特願2000-132948(P2000-132948)

(22)出願日 平成12年5月1日(2000.5.1)

(71)出願人 00005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県足柄市中沼210番地

(72)発明者 宮坂 力

神奈川県足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(74)代理人 100080012

弁理士 高石 橋馬

Fターム(参考) 5F051 A407 A409 AA10 AA14 BA03

BA11 FA02 GA02 GA03 GA05

5F088 AA11 AB01 AB07 AB09 BB10

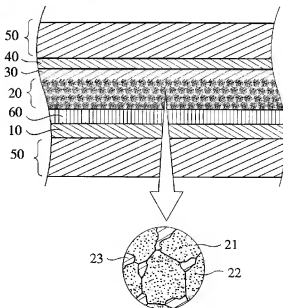
GA02

(54)【発明の名称】 透明光電変換素子、及びこれを用いた光電池、光センサー並びに窓ガラス

(57)【要約】

【課題】 高い光透過性と優れた光電変換機能を両立したシースルー型の光電変換素子および光電池を提供する。さらには、これを用いた光センサー、及び光発電機能を有するインテリア用品、特に窓ガラスを提供する。

【解決手段】 少なくとも透明導電層、半導体層、電荷移動層、透明対極から構成される光電変換素子であって、光電変換にかかわる全受光部のうち光透過性部分の面積比率が80%以上であり、かつ、前記光透過性部分は波長400～700nmの間に光透過率10%以上を示す波長領域を有することを特徴とする透明光電変換素子。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも透明導電層、半導体層、電荷移動層、透明対極から構成される光電変換素子であって、光電変換にかかわる全受光部のうち光透過性部分の面積比が80%以上であり、かつ、前記光透過性部分は波長400～700 nmの間に光透過率10%以上を示す波長領域を有することを特徴とする透明光電変換素子。

【請求項2】 請求項1に記載の透明光電変換素子において、光電変換にかかわる全受光部のうち光透過性部分の面積比が90%以上99%以下であることを特徴とする透明光電変換素子。

【請求項3】 請求項1または2に記載の透明光電変換素子において、光透過性でない部分に、金属リードを有することを特徴とする透明光電変換素子。

【請求項4】 請求項1～3のいずれかに記載の透明光電変換素子において、前記光透過性部分は波長500～700 nmの間に光透過率10%以上を示す波長領域を有することを特徴とする透明光電変換素子。

【請求項5】 請求項1～3のいずれかに記載の透明光電変換素子において、前記光透過性部分は波長600～700 nmの間に光透過率10%以上を示す波長領域を有することを特徴とする透明光電変換素子。

【請求項6】 請求項1～5のいずれかに記載の透明光電変換素子において、前記光透過率が20%以上を示す波長領域を有することを特徴とする透明光電変換素子。

【請求項7】 請求項1～6のいずれかに記載の透明光電変換素子において、前記透明導電層の厚さが0.02～10 μmであり、前記半導体層の厚さが0.1～25 μmであり、前記電荷移動層の厚さが0.001～50 μmであり、前記透明対極の厚さが0.02～10 μmであることを特徴とする透明光電変換素子。

【請求項8】 請求項1～7のいずれかに記載の透明光電変換素子において、前記透明導電層及び透明対極は、インジウム－スズ複合酸化物又は酸化スズにフッ素をドーパした化合物からなることを特徴とする透明光電変換素子。

【請求項9】 請求項1～8のいずれかに記載の透明光電変換素子において、前記半導体層が半導体微粒子からなることを特徴とする透明光電変換素子。

【請求項10】 請求項1～9のいずれかに記載の透明光電変換素子において、前記半導体層が色素増感されていることを特徴とする透明光電変換素子。

【請求項11】 請求項1～10のいずれかに記載の透明光電変換素子において、前記半導体層がn型半導体からなることを特徴とする透明光電変換素子。

【請求項12】 請求項11に記載の透明光電変換素子において、前記n型半導体が、タンゲステン酸化物、亜鉛酸化物、スズ酸化物、タンゲステン酸化物およびニオブ酸化物から選ばれる少なくとも1種以上のn型半導体であることを特徴とする透明光電変換素子。

【請求項13】 請求項1～12のいずれかに記載の透明光電変換素子において、前記電荷移動層がイオン伝導性電解質であることを特徴とする透明光電変換素子。

【請求項14】 請求項1～13のいずれかに記載の透明光電変換素子において、前記電荷移動層が室温溶融塩電解質であることを特徴とする透明光電変換素子。

【請求項15】 請求項1～14のいずれかに記載の透明光電変換素子により構成されることを特徴とする光電池。

【請求項16】 請求項1～14のいずれかに記載の透明光電変換素子により構成されることを特徴とする太陽電池。

【請求項17】 請求項1～14のいずれかに記載の透明光電変換素子により構成されることを特徴とする光センサー。

【請求項18】 請求項1～14のいずれかに記載の透明光電変換素子により構成されることを特徴とする発電機能を有する窓ガラス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は光電変換（光発電）と光センシングの技術分野に関連し、エネルギー変換効率に優れた光学的に透明な薄層型光電変換素子に関する。

【0002】

【従来の技術】光電変換素子は、エネルギー変換と光センシングの産業分野で広く利用されており、その種類は、Siのp-n接合や化合物半導体のヘテロ接合を用いる高感度固体接合素子を代表とし広範囲に及ぶ。太陽光発電用のphotovoltaic (PV) cellとしては現在、単結晶シリコン、多結晶シリコン、アモルファスシリコン、テルル化カドミウムやセレン化インジウム銅等の化合物半導体の固体接合を用いる太陽電池が、実用の主力技術となっている。これらの既存技術の中で性能とコストの比において最も有力とされるアモルファスシリコン太陽電池は、800 nmまでの可視光を利用でき、0.7V以上の開回路電圧と10%に近いエネルギー変換効率を与える。これらの固体接合型電池は同時に、光センシングや、画像入力とデジタルイメージングの目的でも利用されている。

【0003】しかし、社会のニーズが多様化すると、光電変換機能を持つと同時に、素子に入力される光情報（画像）や光エネルギーの一部を第二の目的に同時に利用することができる素子やシステムが要求される。例えば、太陽エネルギー利用においては光電変換と蓄熱を同時に行うことのできるソーラーシステムがコジェネレーションの1手段として重要となる。この目的は、光電変換に利用されなかった波長領域の光を光電変換を担う部分に閉じ込めることも、効率良く透過させ下層の装置で熱に変換して蓄える技術が必要になり、光電変換

を行う部分に光透過性が要求される。また、光電変換機能を持つ材料を窓ガラスやインテリア用として使う場合、材料は透明性の高いシートとして供給され、透けて見える景色や画像が（目視的に）均一で質の高いことが必要となる。

【0004】しかし、シリコンや化合物半導体を光電変換材料に用いる固体接合太陽電池は基本的に不透明であるためにこの点において応用が難しい。そこで、固体接合光電池を光透過性とするために、光電池の不透明部分に一定間隔で小孔やスリットを設けて入射光の一部を透過させるメッシュ型構造の光電池が提案されているが、この方法では受光面積の一部を光透過口（光電変換機能のない穴）に置き換えているために、光透過量を増やす一方で単調に受光量がすなわち光電変換効率が低下する。したがって、十分な光電変換効率を維持しながら光透過性を上げることが困難である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、比較的高いエネルギー変換効率を保持しつつ、光学的に透明な性質を持つ新規な光電変換素子、光電池（例えば太陽電池）を提供することであり、とくに、高い光透過性と優れた光電変換機能を両立したシースルー型の光電変換素子および光電池を提供することである。さらには、これを用いた光センサー、及び光電変換機能を有するインテリア用品、特に窓ガラスを提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的に鑑み鋭意研究の結果、本発明者は、少なくとも透明導電層、半導体層、電荷移動層、透明対極から構成される光電変換素子であって、光電変換にかかわる全受光部のうち光透過性部分の面積比率が80%以上であり、かつ、前記光透過性部分は波長400～700nmの間に光透過率10%以上を示す波長領域を有するよう設計すること、高い光透過性と優れた光電変換機能を両立したシースルー型の光電変換素子が得られることを見出し、本発明に想到した。

【0007】すなわち、本発明の光電変換素子は、透明な半導体電極を用いることにより、可視光の領域において光透過性を示す部分の面積比率を80%以上としたことを特徴とする。従来の不透明部分に小孔やスリットを設けてメッシュ型構造とする方法では、光電変換効率低下の問題から、光透過性部分の割合は実用的に50%が上限であったが、本発明は透明半導体電極を用いることにより光透過性部分の割合を高めることを可能とするものである。

【0008】また、本発明の光電池（太陽電池）、光センサー並びに窓ガラスは、本発明の光電変換素子を用いたものである。

【0009】本発明は下記条件を満たすことにより、一層優れた光電変換効率を有する光電変換素子が得られる。

【0010】（1） 光電変換にかかわる全受光部のうち、光透過性の部分が占める面積比率が90%以上99%以下であることが好ましい。

【0011】（2） 光電変換にかかわる全受光部のうち、光透過性でない部分に、電極の導電性向上のための金属リードを設けることが好ましい。

【0012】（3） 光透過率が10%以上を示す波長領域を、好ましくは500～700nm、より好ましくは600～700nmの間に有することが好ましい。

【0013】（4） 光透過率が20%以上を示す波長領域を、400～700nm、好ましくは500～700nm、より好ましくは600～700nmの間に有することが好ましい。

【0014】（5） 透明導電層の厚さが0.02～10μmであり、半導体層の厚さが0.1～25μmであり、電荷移動層の厚さが0.001～50μmであり、透明対極の厚さが0.02～10μmであることが好ましい。

【0015】（6） 透明導電層及び透明対極は、インジウムスズ複合酸化物又は酸化スズにフッ素をドープした化合物からなることが好ましい。

【0016】（7） 半導体層は、半導体微粒子からなることが好ましい。

【0017】（8） 半導体層は、色素増感されていることが好ましい。

【0018】（9） 半導体層は、n型半導体からなることが好ましく、特にチタン酸化物、亜鉛酸化物、スズ酸化物、タンタム酸化物およびニオブ酸化物から選ばれた少なくとも1種以上のn型半導体であることが好ましい。

【0019】（10） 電荷移動層は、イオン伝導性電解質又は室温溶融塩電解質であることが好ましい。

【0020】

【発明の実施の形態】本発明の光電変換素子は、少なくとも透明導電層、半導体層、電荷移動層、透明対極から構成され、光電変換にかかわる全受光部に対して80%以上の光透過性部分を有するものである。

【0021】本発明において、「光透過性」とは、目視で光透過性が十分に確認できる性質を示し、具体的には可視の波長領域である400nm～700nmの範囲において、光透過率が10%以上を示す波長の領域が少なくとも1箇所含まれること意味するものである。ここで、光透過率は、素子の光電変換にかかわる部分の受光面を分析のための単色光に対して垂直に置き、透過光を積分球で集光して測定を行い、得られた透過光強度／入射光強度の比（百分率）で表す。

【0022】本発明においては500～700nmの領域、特に600～700nmの領域において光透過性であることが好ましい。また可視波長領域（400～700nm）において、光透過性の波長領域の合計が30%以上、特に50%以上を占めることが好ましい。また、上記光透過率は、好ましくは20%以上であり、さらに好ましくは30%以上である。可

視波長領域における光の積分透過率（すなわち、400～700nmの入射強度の和に対する透過強度の和の比率）は、用途にもよるが、好ましくは30%～70%であり、より好ましくは40%～60%である。また、400nm未満及び700nm超の波長の光は、本発明の透明光電変換素子の用途により、透過してもしなくても構わない。例えば、透過した赤外線を積極的に活用する場合は、透過する素子構成とし、赤外線を遮断したい場合は、吸収する素子構成とすることができる。

#### 【0023】〔1〕透明光電変換素子

本発明の透明光電変換素子は、少なくとも1層の半導体層を感光層として有する。本発明の透明光電変換素子の構成は、本発明を特定する光透過性の条件を満たせば、固体接合型（単結晶、アモルファス等）でもよく、また、半導体はそれ自身感光性を持っていなくても色素により増感しても構わないが、好ましくは図1に示すように、透明導電層10、下塗り層60、感光層20、電荷移動層30、対極透明導電層40の順に積層し、前記感光層20を色素22によって増感された半導体微粒子21と当該半導体微粒子21の間の空隙に浸透した電荷輸送材料23とから構成する。感光層は、1層でも多層構成でもよい。電荷輸送材料23は、電荷移動層30に用いる材料と同じ成分からなる。また透明光電変換素子に強度を付与するため、透明導電層10側および/または対極透明導電層40側に、透明基板50を設けてもよい。以下本発明では、透明導電層10および任意で設ける透明基板50からなる層を「透明導電性支持体」、対極透明導電層40および任意で設ける透明基板50からなる層を「透明対極」と呼ぶ。この透明光電変換素子を外部回路に接続して仕事をさせるようにしたもののが光電池である。本発明の透明光電変換素子においては、光は片側または両側から入射し、感光層によってその一部が吸収されて光電変換が行われ、そして反対側に透過する。

【0024】図1に示す本発明の透明光電変換素子において、半導体微粒子がn型半導体である場合、色素22により増感された半導体微粒子21を含む感光層20に入射した光は色素22等を励起し、励起された色素22等中の高エネルギーの電子が半導体微粒子21の伝導帯に渡され、さらに拡散により透明導電層10に到達する。このとき色素22等の分子は酸化体となっている。光電池においては、透明導電層10中の電子が外部回路で仕事をしながら対極透明導電層40および電荷移動層30を経て色素22等の酸化体に戻り、色素22が再生する。感光層20は負極（光アノード）として働く。半導体微粒子がp型の場合は、励起された色素22等は正孔を半導体微粒子の価電子体に注入し、感光層は正極（光カソード）として働く。なお、それぞれの層の境界（例えば透明導電層10と感光層20との境界、感光層20と電荷移動層30との境界、電荷移動層30と対極透明導電層40との境界等）では、各層の構成成分同士が相互に拡散混合していてもよい。以下各層について

詳細に説明する。

#### 【0025】（A）透明導電性支持体

透明導電性支持体は、透明導電層とそれを支持する透明基板の2層によって構成される。透明導電層に用いる導電剤としては金属（例えば白金、金、銀、銅、アルミニウム、ロジウム、インジウム等）、炭素、または導電性金属酸化物（インジウム—スズ複合酸化物、酸化スズにフッ素をドーピングしたものなど）が挙げられる。このなかで光学的透明性の点から好ましいものは、導電性金属酸化物（特にフッ素をドーピングした二酸化スズ）である。

【0026】導電性支持体は表面抵抗が低い程良い。好ましい表面抵抗の範囲は100Ω/□以下であり、さらに好ましくは40Ω/□以下である。表面抵抗の下限には特に制限はないが、通常0.1Ω/□程度である。

【0027】透明導電性支持体は実質的に透明であることが必要であり、400～700nmの波長範囲において、光の透過率が10%以上である領域を有する。好ましくは、400～800nmの波長範囲において光透過率は、50%以上であるのが好ましく、70%以上であるのが特に好ましい。

【0028】十分な透明性を確保し、かつ、高い導電性を持たせるために、導電性金属酸化物の塗布量は支持体1㎡当たり0.01～100gとするのが好ましい。その導電層の厚さは0.02～10μm程度が好ましい。

【0029】透明導電性支持体としては、ガラスまたはプラスチック等の透明基板の表面に導電性金属酸化物からなる透明導電層を塗布、スパッタリング、蒸着等により形成したものが好ましい。ガラスは、光電変換素子や光電池の用途に応じて、種々のガラスを選択することができる。コスト的にはソーダ石灰フロートガラスが好ましい。また低コストでフレキシブルな光電変換素子または太陽電池とするには、透明ポリマーフィルムに導電層を設けたものを用いるのがよい。透明ポリマーフィルムの材料としては、テトラアセチルセルロース（TAC）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、シジジオタクチックポリスチレン（SPS）、ポリフェニレンスルフィド（PPS）、ポリカーボネート（PC）、ポリリレート（PA）、ポリスルホン（PSF）、ポリエステルスルホン（PES）、ポリエーテルイミド（PEI）、環状ポリオレフィン、ブロム化フェノキシ等がある。

【0030】透明導電性支持体の抵抗を下げる目的で、金属リードを格子状、平行線状等のパターンで設けることが好ましい。金属リードの材質はアルミニウム、銅、銀、金、白金、ニッケル等の金属が好ましい。金属リードは透明基板に蒸着、スパッタリング等で設置し、その上にフッ素をドーピングした酸化スズ、またはITO膜等の透明導電層を設けるのが好ましい。また透明導電層を透明基板に設けた後、透明導電層上に金属リードを設置して

もよい。いずれにしても透明導電層と電気的に接合させられた構成とする。

【0031】金属リードを設置した部分は、普通、不透明となるために、本発明の素子の透明開口率（光電変換にかかわる全受光部のうち、光透過性の部分の占める面積の割合をいう。ここで、光電変換にかかわる全受光部とは、光電変換可能な前述の積層構造を有する領域のことである。）を減じる結果になる。したがって、金属リードが受光面積に占める割合は、20%以内であることが必要である。抵抗を減少させて光電変換効率を改善する効果との兼ね合いから、1%以上10%以下が好ましい。具体的には、線幅が10 $\mu$ mから1mm、厚さが0.1 $\mu$ mから5 $\mu$ mの配線として、適切な間隔を隔てて設けられる。

#### 【0032】(B) 感光層

感光層において、半導体は感光体として作用し、光を吸収して電荷分離を行い、電子と正孔を生ずる。色素増感された半導体では、光吸収およびこれによる電子および正孔の発生は主として色素において起こり、半導体はこの電子または正孔を受け取り、伝達する役割を担う。本発明で用いる半導体は、光励起下で伝導電子がキャリアーとなり、アノード電流を与えるn型半導体であることが好ましい。

#### 【0033】(1) 半導体

半導体としては、単体半導体、III-V系化合物半導体、金属のカルコゲニド（酸化物、硫化物、セレン化物等）、またはペロブスカイト構造を有する化合物（例えばチタン酸ストロンチウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ナトリウム、チタン酸バリウム、ニオブ酸カリウム等）等を使用することができる。

【0034】好ましい金属のカルコゲニドとして、チタン、スズ、亜鉛、鉄、タングステン、ジルコニウム、ハフニウム、ストロンチウム、インジウム、セリウム、イットリウム、ランタン、バナジウム、ニオブ、またはタングステンの酸化物、カドミウム、亜鉛、鉛、銀、アンチモンまたはビスマスの硫化物、カドミウムまたは鉛のセレン化物、カドミウムのテルル化物等が挙げられる。他の化合物半導体としては亜鉛、ガリウム、インジウム、カドミウム等のリン化合物、ガリウム-ヒ素または銅-インジウムのセレン化物、銅-インジウムの硫化物等が挙げられる。

【0035】本発明に用いる半導体の好ましい具体例は、TiO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、WO<sub>3</sub>、ZnO、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、CdS、ZnS、PbS、Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、FeS<sub>2</sub>、CdSe、ZnSe、SnSe、CdTe、GaP、InP、GaAs、TiSe<sub>2</sub>、KTiO<sub>3</sub>、CuInS<sub>2</sub>、CuInSe<sub>2</sub>等であり、より好ましくはTiO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>、WO<sub>3</sub>、ZnOまたはNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>であり、最も好ましくはTiO<sub>2</sub>である。これらの材料は2種以上を混合して用いてもよく、また混晶や固溶体などの複合体として用いてもよい。

【0036】本発明に用いる半導体は単結晶でも多結晶

でも、またアモルファスでもよい。変換効率の観点からは単結晶が好ましいが、製造コスト、原材料確保、エネルギーペイバックタイム等の観点からは多結晶が好ましく、半導体微粒子を用いて多孔質膜とすることが特に好ましい。

【0037】半導体微粒子の粒径は一般にnm $\sim$  $\mu$ mのオーダーであるが、投影面積を円に換算したときの直径から求めた一次粒子の平均粒径は5 $\sim$ 200nmであるのが好ましく、8 $\sim$ 100nmがより好ましい。また分散液中の半導体微粒子（二次粒子）の平均粒径は0.01 $\sim$ 20 $\mu$ mが好ましい。

【0038】粒径分布の異なる2種類以上の微粒子を混合してもよく、この場合小さい粒子の平均サイズは5nm以下であるのが好ましい。入射光を散乱させて光捕獲率を向上させる目的で、粒径の大きな、例えば300nm程度の半導体粒子を混合してもよい。

【0039】半導体微粒子の作製法としては、作花済夫の「ゾルゲル法の科学」アグネス版社（1998年）、技術情報協会の「ゾルゲル法による薄膜コーティング技術」（1995年）等に記載のゾルゲル法、杉本忠夫の「新合成法ゲル-ゾル法による単分散粒子の合成とサイズ形態制御」、まてりあ、第35巻、第9号、1012 $\sim$ 1018頁（1996年）に記載のゲル-ゾル法が好ましい。またJelgussa社が開発した塩化物を酸水素塩中で高温加水分解により酸化物を作製する方法も好ましい。

【0040】半導体微粒子が酸化チタンの場合、上記ゾルゲル法、ゲル-ゾル法、塩化物の酸水素塩中で高温加水分解法はいずれも好ましいが、さらに清野学の「酸化チタン 物性応用技術」技報堂出版（1997年）に記載の硫酸法および塩素法を用いることもできる。さらにゾルゲル法として、パプらのジャーナル・オブ・アメリカン・セラミック・ソサエティー、第80巻、第12号、3157 $\sim$ 3171頁（1997年）に記載の方法や、バーンサイドらのケミストリー・オブ・マテリアルズ、第10巻、第9号、2419 $\sim$ 2425頁に記載の方法も好ましい。

#### 【0041】(2) 半導体微粒子層の形成

半導体微粒子を導電性支持体上に塗布するには、通常、半導体微粒子の分散液またはコロイド溶液を導電性支持体上に塗布する方法の他に、前述のゾルゲル法等を使用する。光電変換素子の量産化、半導体微粒子液の物性、導電性支持体の融通性等を考慮した場合、湿式の製膜方法が比較的に有利である。湿式の製膜方法としては、塗布法、印刷法が代表的である。

【0042】分散媒としては、水又は各種の有機溶媒（例えばメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ジクロロメタン、アセトン、アセトニトリル、酢酸エチル等）が使用可能である。分散の際、必要に応じてポリマー、界面活性剤、酸、キレート剤等を分散助剤、空隙コントロール剤等の目的で用いてもよい。

【0043】塗布方法としては、アプリケーション系と

してローラ法、ディップ法等、メータリング系としてエアーナイフ法、ブレード法等、またアプリケーションとメータリングを同一部分にできるものとして、特公昭58-4589号に開示されているワイヤーバー法、米国特許2681294号、同2761419号、同2761791号等に記載のスライドホッパー法、エクストルージョン法、カーテン法等が好ましい。また汎用機としてスピン法やスプレー法も好ましい。

【0044】半導体微粒子の層は単層に限らず、粒径の違った半導体微粒子の分散液を多層塗布したり、種類が異なる半導体微粒子（あるいは異なるバインダー、添加剤）を含有する塗布層を多層塗布したりすることもできる。一度の塗布で膜厚が不足の場合にも多層塗布は有効である。多層塗布には、エクストルージョン法またはスライドホッパー法が適している。また多層塗布をする場合は同時に多層を塗布しても良く、数回から十数回順次重ね塗りしてもよい。さらに順次重ね塗りであればスクリーン印刷法も好ましく使用できる。

【0045】一般に半導体微粒子層の厚さ（感光層の厚さと同じ）が厚くなるほど単位投影面積当たりの担持色素量が増えるため、光の捕獲率が高くなるが、生成した電子の拡散距離が増すため電荷再結合によるロスも大きくなる。本発明では、光透過性を確保する必要があり、この観点では、半導体微粒子層は薄い方が好ましい。したがって、半導体微粒子層の好ましい厚さは0.1~25 $\mu\text{m}$ であり、より好ましくは0.3~20 $\mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは0.5~15 $\mu\text{m}$ であり、特に好ましくは1~10 $\mu\text{m}$ である。半導体微粒子の支持体1 $\text{mm}^2$ 当たり塗布量は0.1~30gが好ましく、1~12gがより好ましい。

【0046】上記の半導体微粒子を導電性支持体上に塗布した後で半導体微粒子同士を電子的に接触させるとともに、塗膜強度の向上や支持体との密着性を向上させるために、加熱処理を施す。好ましい加熱温度の範囲は40℃以上700℃以下であり、より好ましくは100℃以上600℃以下である。透明支持体にポリマーフィルムのように融点や軟化点の低い支持体を用いる場合は、熱処理温度はできる限り低温であるのが好ましい。低温化は、先に述べた5nm以下の小さい半導体微粒子の併用や鉱酸の存在下あるいは紫外線照射下での加熱処理等により可能となる。

【0047】半導体微粒子層は、色素の吸着量を増やす目的で表面積が大きいことが好ましく、表面積が層の投影面積に対して与える比（roughness factor）が10倍以上であるのが好ましく、さらに100倍以上であるのが好ましい。この上限は特に制限はないが、通常1000倍程度

である。

【0048】（3）色素

感光層に用いる増感色素としては、有機金属錯体色素、ポルフィリン系色素、フタロシアニン系色素またはメチン色素が好ましい。具体的には可視の波長領域である400nm~700nmの間に光透過率10%以上を示す波長の領域を有することになるように増感色素を選択する。光電変換素子の可視領域における透明性を保持し、且つ、光電変換可能な波長域をできるだけ広くして変換効率を上げるため、可視波長領域外にピークを有する二種類以上の色素を混合してもよい。また目的とする光源の波長域と強度分布に合わせるように、混合する色素とその割合を選んでよい。

【0049】こうした色素は半導体微粒子の表面に対して吸着能力の有る適当な結合基（interlocking group）を有しているのが好ましい。好ましい結合基としては、COOH基、OH基、SO<sub>3</sub>H基、シアノ基、-P(O)(OH)<sub>2</sub>基、-OP(O)(OH)<sub>2</sub>基、またはオキシム、ジオキシム、ヒドロキシノリン、サリチレートおよび $\alpha$ -ケトエノレートのような $\pi$ 伝導性を有するキレート化基が挙げられる。なかでもCOOH基、-P(O)(OH)<sub>2</sub>基、-OP(O)(OH)<sub>2</sub>基が特に好ましい。これらの基はアルカリ金属等と塩を形成していてもよく、また分子内塩を形成していてもよい。またポリメチン色素の場合、メチン鎖がスクアリウム環やクロコニウム環を形成する場合のように酸性基を含有するなら、この部分を結合基としてもよい。

【0050】以下、感光層に用いる好ましい増感色素を具体的に説明する。

(a) 有機金属錯体色素

色素が金属錯体色素である場合、金属原子はルテニウムRuであるのが好ましい。ルテニウム錯体色素としては、例えば米国特許4927721号、同4684537号、同5084365号、同5350644号、同5463057号、同5525440号、特開平7-249790号、特表平10-504512号、世界特許98/50393号に記載の錯体色素が挙げられる。

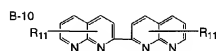
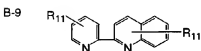
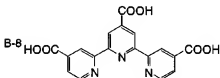
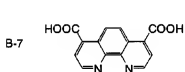
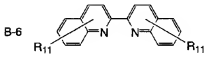
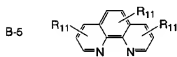
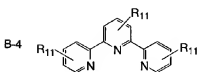
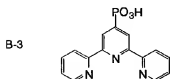
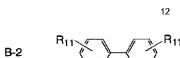
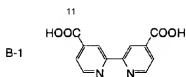
【0051】さらに本発明で用いるルテニウム錯体色素は下記一般式（1）：

(A)<sub>1</sub>Ru(B-a)(B-b)(B-c)・・・(1)

により表されるのが好ましい。一般式（1）中、A<sup>1</sup>はC1、SCN、H<sub>2</sub>O、Br、I、CN、OCOおよびSeCNからなる群から選ばれた配位者を表し、pは0~3の整数である。B-a、B-bおよびB-cはそれぞれ独立に下記式B-1~B-10：

【0052】

【化1】



【0053】（ただし、R<sub>11</sub> は水素原子または置換基を表し、置換基としてはたとえば、ハロゲン原子、炭素原子数1～12の置換または無置換のアルキル基、炭素原子数7～12の置換または無置換のアラルキル基、あるいは炭素原子数6～12の置換または無置換のアリール基、カルボン酸基、リン酸基（これらの酸基は塩を形成していてもよい）が挙げられ、アルキル基およびアラルキル基のアルキル部分は直鎖状でも分岐状でもよく、またアリ

ール基およびアラルキル基のアリール部分は単環でも多環（縮合環、環集合）でもよい。）により表される化合物から選ばれた有機配位子を表す。B-a、B-bおよびB-cは同一でも異なっても良い。

【0054】有機金属錯体色素の好ましい具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0055】

【化2】



$$(A_1)_pRu(B-a)(B-b)(B-c) \quad \dots (I)$$

	$A_1$	p	B-a	B-b	B-c	$R_{11}$
R-1	SCN	2	B-1	B-1	—	—
R-2	CN	2	B-1	B-1	—	—
R-3	Cl	2	B-1	B-1	—	—
R-4	CN	2	B-7	B-7	—	—
R-5	SCN	2	B-7	B-7	—	—
R-6	SCN	2	B-1	B-2	—	H
R-7	SCN	1	B-1	B-3	—	—
R-8	Cl	1	B-1	B-4	—	H
R-9	I	2	B-1	B-5	—	H
R-10	SCN	3	B-8	—	—	—
R-11	CN	3	B-8	—	—	—
R-12	SCN	1	B-2	B-8	—	H
R-13	—	0	B-1	B-1	B-1	—

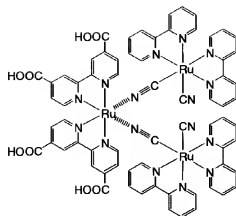
【0056】

【化3】

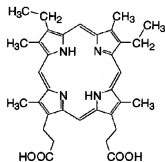
15

16

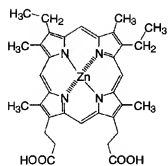
R-14



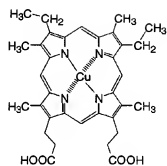
R-15



R-16



R-17

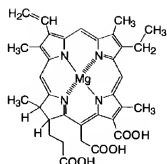


【0057】

40 【化4】

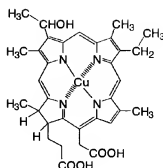
17

R-18

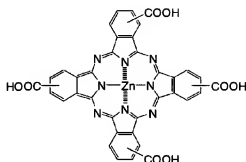


18

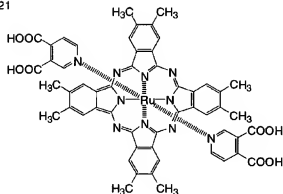
R-19



R-20



R-21



## 【0058】 (b) メチン色素

本発明に使用する色素の好ましいメチン色素は、シアニン色素、メロシアニン色素、スクワリウム色素などのポリメチン色素である。本発明で好ましく用いられるポリメチン色素の例は、特開平11-35836号、特開平11-158395号、特開平11-163378号、特開平11-214730号、特開平11-214731号、欧州特許892411号および同911841号の各明細書に記載の色素である。これらの色素の合成法については、エフ・エム・ハーマー(F.M.Hamer)著「ヘテロサイクリック・コンパウンズ—シアニンダイズ・アン

40 nds-Cyanine Dyes and Related Compounds)」、ジョン・ウィリー・アンド・サンズ(John Wiley & Sons)社—ニューヨーク、ロンドン、1964年刊、デー・エム・スターマー(D.M.Sturmer)著「ヘテロサイクリック・コンパウンズ—スペシャル・トピックス・イン・ヘテロサイクリック・ケミストリー(Heterocyclic Compounds—Special topics in heterocyclic chemistry)」、第18章、第14節、第482から515頁、ジョン・ウィリー・アンド・サンズ(John Wiley & Sons)社—ニューヨーク、ロンドン、1977年刊、「ロッド・ケミストリー・オブ・カーボン・コンパウンズ(Rodd's Chemistry of Carbon

Compounds)」2nd. Ed. vol. IV, part B, 1977刊、第15章、第369から422頁、エルセビア・サイエンス・パブリック・カンパニー・インク(Elsevier Science Publishing Company Inc.)社刊、ニューヨーク、英国特許第1,077,611号、Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal、第40巻、第3号、253～258頁、Dyes and Pigments、第21巻、227～234頁およびこれらの文献に引用された文献などに記載されている。

【0059】この他、フタロシアニンおよびナフタロシアニンとその誘導体、金属フタロシアニン、金属ナフタロシアニンとその誘導体、テトラフェニルボルフィリンやテトラアザボルフィリンを含むボルフィリン類とその誘導体、金属ボルフィリンとその誘導体、なども好ましく用いることができる。さらに、色素レーザー用に用いられる色素類も本発明に用いることができる。

【0060】(4) 半導体微粒子への色素の吸着  
半導体微粒子に色素を吸着させるには、色素の溶液中に良く乾燥した半導体微粒子層を有する導電性支持体を浸漬するか、色素の溶液を半導体微粒子層に塗布する方法を用いることができる。前者の場合、浸漬法、ディップ法、ロー法、エアナイフ法等が使用可能である。浸漬法の場合、色素の吸着は室温で行ってもよいし、特開平7-249790号に記載されているように加熱還流して行ってもよい。また後者の塗布方法としては、ワイヤーバー法、スライドホッパー法、エクストルージョン法、カーテン法、スピン法、スプレー法等がある。色素を溶解する溶媒として好ましいのは、例えば、アルコール類(メタノール、エタノール、n-ブタノール、ベンジルアルコール等)、ニトリル類(アセトニトリル、プロピオニトリル、3-メトキシプロピオニトリル等)、ニトロメタン、ハロゲン化炭化水素(ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルム、クロロベンゼン等)、エーテル類(ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等)、ジメチルスルホキシド、アミド類(N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセタミド等)、N-メチルピロリドン、1,3-ジメチルイミダゾリジン、3-メチルオキサゾリジン、エステル類(酢酸エチル、酢酸ブチル等)、炭酸エステル類(炭酸ジエチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン等)、ケトン類(アセトン、2-ブタノン、シクロヘキサノン等)、炭化水素(ヘキサン、石油エーテル、ベンゼン、トルエン等)やこれらの混合溶媒が挙げられる。

【0061】色素の全吸着量は、多孔質半導体電極基板の単位表面積(1<sup>cm</sup><sup>2</sup>)当たり0.01～100mmolが好ましい。また色素の半導体微粒子に対する吸着量は、半導体微粒子1g当たり0.01～1mmolの範囲であるのが好まし

い。このような色素の吸着量とすることにより半導体における増感効果が十分に得られる。これに対し、色素が少なすぎると増感効果が不十分となり、また色素が多すぎると半導体に付着していない色素が浮遊し、増感効果を低減させる原因となる。また、色素間の凝集などの相互作用を低減する目的で、無色の化合物を色素に添加し、半導体微粒子に共吸着させてもよい。この目的で有効な化合物は界面活性な性質、構造をもった化合物であり、例えば、カルボキシル基を有するステロイド化合物(例えばケノデオキシコロール酸)等が挙げられる。

【0062】余分な色素の除去を促進する目的で、色素を吸着した後にアミン類を用いて半導体微粒子の表面を処理してもよい。好ましいアミン類としてはピリジン、4-*t*-ブチルピリジン、ポリニルピリジン等が挙げられる。これらが液体の場合はそのまま用いてもよいし、有機溶媒に溶解して用いてもよい。

【0063】(C) 電荷移動層  
電荷移動層は色素の酸化体に電子を補充する機能を有する電荷輸送材料を含有する層である。本発明では、光透過性を確保する必要があり、電荷移動層は薄い方が好ましい。電荷移動層の好ましい厚さは0.001～50 $\mu$ mであり、より好ましくは0.1～30 $\mu$ mであり、特に好ましくは0.5～20 $\mu$ mである。

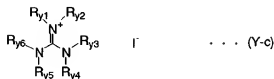
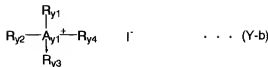
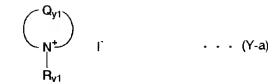
【0064】本発明で用いることのできる代表的な電荷輸送材料の例としては、①イオン輸送材料として、酸化還元対のイオンが溶解した溶液(電解液)、酸化還元対の溶液をポリマーマトリックスのゲルに含浸したいわゆるゲル電解質、酸化還元対イオンを含有する溶融塩電解質、さらには固体電解質が挙げられる。また、イオンがかわる電荷輸送材料のほかに、②固体中のキャリア移動が電気伝導にかかわる材料として、電子輸送材料や正孔(ホール)輸送材料、を用いることもできる。これらは、併用することができる。

【0065】(1) 溶融塩電解質  
溶融塩電解質は、光電変換効率と耐久性の両立という観点から本発明の目的に最も好ましい。本発明の光電変換素子に溶融塩電解質を用いる場合は、例えばWO95/18456号、特開平8-259543号、電気化学、第65巻、11号、923頁(1997年)等に記載されているピリジニウム塩、イミダゾリウム塩、トリアゾリウム塩等の既知のヨウ素塩を用いることができる。

【0066】好ましく用いることのできる溶融塩としては、下記一般式(Y-a)、(Y-b)及び(Y-c)のいずれかにより表されるものが挙げられる。

【0067】

【化5】



【0068】一般式 (Y-a) 中、 $Q_{y1}$  は窒素原子と共に5又は6員環の芳香族カチオンを形成しうる原子団を表す。 $Q_{y1}$  は炭素原子、水素原子、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる1種以上の原子により構成されるのが好ましい。 $Q_{y1}$  により形成される5員環は、オキサゾール環、チアゾール環、イミダゾール環、ピラゾール環、イソオキサゾール環、チアジアゾール環、オキサジアゾール環又はトリアゾール環であるのが好ましく、オキサゾール環、チアゾール環又はイミダゾール環であるのがより好ましく、オキサゾール環又はイミダゾール環であるのが特に好ましい。 $Q_{y1}$  により形成される6員環は、ピリジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、ピラジン環又はトリアジン環であるのが好ましく、ピリジン環であるのがより好ましい。

【0069】一般式 (Y-b) 中、 $A_{y1}$  は窒素原子又はリン原子を表す。

【0070】一般式 (Y-a)、(Y-b) 及び (Y-c) 中の  $R_{y1} \sim R_{y6}$  はそれぞれ独立に置換又は無置換のアルキル基（好ましくは炭素原子数1〜24、直鎖状であっても分岐状であっても、また環状であってもよく、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、 $\alpha$ -オクチル基、デシル基、ドデシル基、テトラデシル基、2-ヘキシルデシル基、オクタデシル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基等）、成り又は置換又は無置換のアルケニル基（好ましくは炭素原子数2〜24、直鎖状であっても分岐状であってもよく、例えばビニル基、アリル基等）を表し、より好ましくは炭素原子数2〜18のアルキル基又は炭素原子数2〜18のアルケニル基であり、特に好ましくは炭素原子数2〜6のアルキル基である。

【0071】また、一般式 (Y-b) 中の  $R_{y1} \sim R_{y4}$  のうち

2つ以上が互いに連結して  $A_{y1}$  を含む非芳香族環を形成してもよく、一般式 (Y-c) 中の  $R_{y1} \sim R_{y6}$  のうち2つ以上が互いに連結して環構造を形成してもよい。

【0072】一般式 (Y-a)、(Y-b) 及び (Y-c) 中の  $Q_{y1}$  及び  $R_{y1} \sim R_{y6}$  は置換基を有していてもよく、好ましい置換基の例としては、ハロゲン原子 (F、Cl、Br、I 等)、シアノ基、アルコキシ基 (メトキシ基、エトキシ基等)、アリールオキシ基 (フェノキシ基等)、アルキルチオ基 (メチルチオ基、エチルチオ基等)、アルコキシカルボニル基 (エトキシカルボニル基等)、炭酸エステル基 (エトキシカルボニルオキシ基等)、アシル基 (アセチル基、プロピオニル基、ベンゾイル基等)、スルホニル基 (メタンスルホニル基、ベンゼンスルホニル基等)、アシルオキシ基 (アセトキシ基、ベンゾイルオキシ基等)、スルホニルオキシ基 (メタンスルホニルオキシ基、トルエンスルホニルオキシ基等)、ホスホニル基 (ジエチルホスホニル基等)、アミド基 (アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基等)、カルバモイル基 (N、N-ジメチルカルバモイル基等)、アルキル基 (メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、ブチル基、2-カルボキシエチル基、ベンジル基等)、アリール基 (フェニル基、トルイル基等)、複素環基 (ピリジル基、イミダゾリル基、フラン基等)、アルケニル基 (ビニル基、1-プロペニル基等) 等が挙げられる。

【0073】一般式 (Y-a)、(Y-b) 又は (Y-c) により表される化合物は、 $Q_{y1}$  又は  $R_{y1} \sim R_{y6}$  を介して多量体を形成してもよい。

【0074】これらの溶融塩は、単独で使用しても、2種以上混合して使用してもよく、また、ヨウ素アニオンを他のアニオンで置き換えた溶融塩と併用することもで

きる。ヨウ素アニオンと置き換えるアニオンとしては、ハロゲン化物イオン (Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>等)、NSC<sup>-</sup>、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>、C<sub>10</sub>H<sub>7</sub><sup>-</sup>、(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>、(CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>、CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、CF<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>、Ph<sub>4</sub>B<sup>-</sup>、(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>C<sup>-</sup>等が好ましい例として挙げられ、(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>又はBF<sub>4</sub><sup>-</sup>であるのがより好ましい。また、Li<sup>+</sup>など他のヨウ素塩を添加する

(Y1)

X<sup>-</sup>

(Y2)

X<sup>-</sup>

(Y3)

X<sup>-</sup>

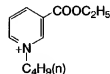
(Y4)

X<sup>-</sup>

(Y5)

X<sup>-</sup>

(Y6)

X<sup>-</sup>

【0077】

40

こともできる。

【0075】本発明で好ましく用いられる溶融塩の具体例を以下に挙げるが、これらに限定されるわけではない。

【0076】

【化6】

Y1-1 X=I

Y1-2 X=BF<sub>4</sub>Y1-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Y1-4 X=PF<sub>6</sub>

Y2-1 X=I

Y2-2 X=BF<sub>4</sub>Y2-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Y2-4 X=PF<sub>6</sub>

Y3-1 X=I

Y3-2 X=BF<sub>4</sub>Y3-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Y4-1 X=I

Y4-2 X=BF<sub>4</sub>Y4-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

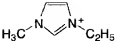
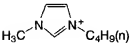
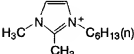
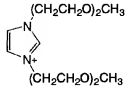
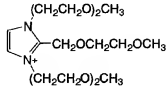
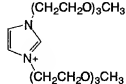
Y5-1 X=I

Y5-2 X=BF<sub>4</sub>Y5-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Y6-1 X=I

Y6-2 X=BF<sub>4</sub>Y6-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

【化7】

	25		26
(Y7)		X <sup>-</sup>	Y7-1 X=I Y7-2 X=BF <sub>4</sub> Y7-3 X=N(SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Y7-4 X=Br
(Y8)		X <sup>-</sup>	Y8-1 X=I Y8-2 X=BF <sub>4</sub> Y8-3 X=N(SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
(Y9)		X <sup>-</sup>	Y9-1 X=I Y9-2 X=BF <sub>4</sub> Y9-3 X=N(SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
(Y10)		X <sup>-</sup>	Y10-1 X=I Y10-2 X=BF <sub>4</sub> Y10-3 X=N(SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
(Y11)		X <sup>-</sup>	Y11-1 X=I Y11-2 X=BF <sub>4</sub> Y11-3 X=N(SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
(Y12)		X <sup>-</sup>	Y12-1 X=I Y12-2 X=BF <sub>4</sub> Y12-3 X=N(SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>

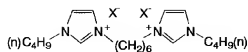
【 0 0 7 8 】

【 化 8 】

27

28

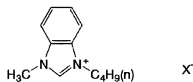
(Y13)



Y13-1 X=I

Y13-2 X=BF<sub>4</sub>Y13-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

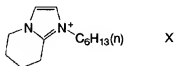
(Y14)



Y14-1 X=I

Y14-2 X=BF<sub>4</sub>Y14-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

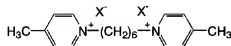
(Y15)



Y15-1 X=I

Y15-2 X=BF<sub>4</sub>Y15-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

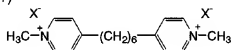
(Y16)



Y16-1 X=I

Y16-2 X=BF<sub>4</sub>Y16-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

(Y17)



Y17-1 X=I

Y17-2 X=BF<sub>4</sub>Y17-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

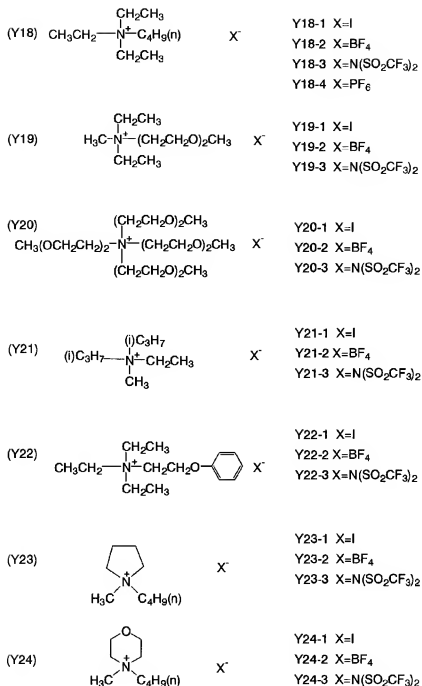
【 0 0 7 9 】

【 化 9 】



29

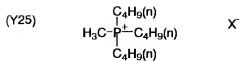
30



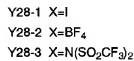
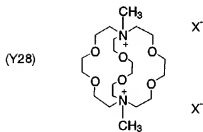
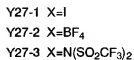
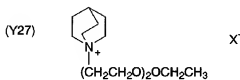
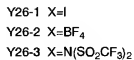
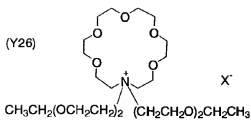
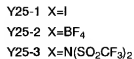
【0080】

40 【化10】

31



32



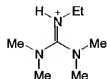
【0081】

【化11】

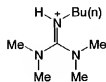
33

34

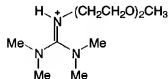
(Y29)

 $X^{-}$ Y29-1  $X=I$ Y29-2  $X=N(SO_2CF_3)_2$ Y29-3  $X=BF_4$ Y29-4  $X=PF_6$ 

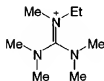
(Y30)

 $X^{-}$ Y30-1  $X=I$ Y30-2  $X=N(SO_2CF_3)_2$ Y30-3  $X=BF_4$ Y30-4  $X=CF_3SO_3$ 

(Y31)

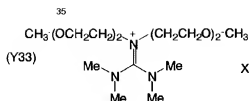
 $X^{-}$ Y31-1  $X=I$ Y31-2  $X=N(SO_2CF_3)_2$ Y31-3  $X=BF_4$ 

(Y32)

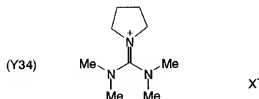
 $X^{-}$ Y32-1  $X=I$ Y32-2  $X=N(SO_2CF_3)_2$ Y32-3  $X=BF_4$ 

[0082]

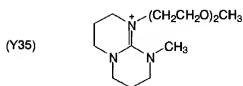
[化12]



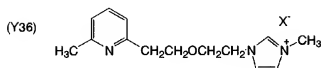
Y33-1 X=I

Y33-2 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Y33-3 X=BF<sub>4</sub>

Y34-1 X=I

Y34-2 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Y34-3 X=BF<sub>4</sub>

Y35-1 X=I

Y35-2 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Y35-3 X=BF<sub>4</sub>

Y36-1 X=I

Y36-2 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Y36-3 X=BF<sub>4</sub>

【0083】上記溶融塩電解質には、溶媒を用いない方が好ましい。後述する溶媒を添加しても構わないが、溶融塩の含有量は電解質組成物全体に対して50質量%以上であるのが好ましく、90質量%以上であるのが特に好ましい。また、塩のうち、50質量%以上がヨウ素塩である

【0084】電解質組成物にヨウ素を添加するのが好ましく、この場合、ヨウ素の含有量は、電解質組成物全体に対して0.1〜20質量%であるのが好ましく、0.5〜5質量%であるのがより好ましい。

【0085】(2) 電解液  
電荷移動層に電解液を使用する場合、電解液は電解質、溶媒、および添加物から構成されることが好ましい。本発明の電解質はI<sub>2</sub>とヨウ化物の組み合わせ(ヨウ化物としてはLiI、NaI、KI、CsI、CaI<sub>2</sub>など

の金属ヨウ化物、あるいはテトラアルキルアンモニウムヨリド、ピリジニウムヨリド、イミダゾリウムヨリドなど4級アンモニウム化合物のヨウ素塩など)、Br<sub>2</sub>と臭化物の組み合わせ(臭化物としてはLiBr、NaBr、KBr、CsBr、CaBr<sub>2</sub>などの金属臭化物、あるいはテトラアルキルアンモニウムプロマイド、ピリジニウムプロマイドなど4級アンモニウム化合物の臭素塩など)のほか、フェロシアン酸塩・フェリシアン酸塩やフェロセン・フェリシニウムイオンなどの金属錯体、ポリ硫化ナトリウム、アルキルチオール・アルキルジスルフィドなどのイオウ化合物、ピオロゲン色素、ヒドロキノン・キノンをなどを用いることができる。この中でもI<sub>2</sub>とLiIやピリジニウムヨリド、イミダゾリウムヨリドなど4級アンモニウム化合物のヨウ素塩を組み合わせた電解質が本発明では好まし

い。上述した電解質は混合して用いてもよい。

【0086】好ましい電解質濃度は0.1M以上1.5M以下であり、さらに好ましくは0.2M以上1.0M以下である。また、電解質にヨウ素を添加する場合の好ましいヨウ素の添加濃度は0.01M以上0.5M以下である。

【0087】電解質に使用する溶媒は、粘度が低くイオン移動度を向上したり、もしくは誘電率が高く有効キャリアー濃度を向上したりして、優れたイオン伝導性を発現できる化合物であることが望ましい。このような溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどのカーボネート化合物、3-メチル-2-オキサソリジノンなどの複素環化合物、ジオキサソ、ジエチルエーテルなどのエーテル化合物、エチレングリコールジアルキルエーテル、プロピレングリコールジアルキルエーテル、ポリエチレングリコールジアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールジアルキルエーテルなどの鎖状エーテル類、メタノール、エタノール、エチレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールモノアルキルエーテルなどのアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリンなどの多価アルコール類、アセトニトリル、グルタロジニトリル、メトキシアセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル化合物、ジメチルスルフォキシド、スルフォランなど非プロトン極性物質、水などを用いることができる。

【0088】また、本発明では、J. Am. Ceram. Soc., 80 (12) 3157-3171 (1997)に記載されているようなter-p-チルビリジンや、2-ピコリン、2,6-ルチジンなどの塩基性化合物を添加することもできる。塩基性化合物を添加する場合の好ましい濃度範囲は0.05M以上2M以下である。

【0089】(3) ゲル電解質

本発明では、電解質はポリマー添加、オイルゲル化剤添加、多官能モノマー類を含む重合、ポリマーの架橋反応等の手法によりゲル化(固体化)させて使用することもできる。ポリマー添加によりゲル化させる場合は、“Polymer Electrolyte Reviews-1および2”(J.R. MacCallum and C.A. Vincentの共編、ELSEVIER APPLIED SCIENCE)に記載された化合物を使用することができるが、特にポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデンを好ましく使用することができる。オイルゲル化剤添加によりゲル化させる場合は、J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sec., 46, 779 (1943), J. Am. Chem. Soc., 111, 5542 (1989), J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1993, 390, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 35, 1949 (1996), Chem. Lett., 1996, 885, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1997, 545に記載されている化合物を使用することができるが、好まし

い化合物は分子構造中にアミド構造を有する化合物である。

【0090】(4) 正孔輸送材料

本発明では、熔融塩などのイオン伝導性電解質の代わりに、有機または無機あるいはこの両者を組み合わせた固体の正孔輸送材料を使用することができ。

【0091】(a) 有機正孔輸送材料

本発明に適用可能な有機正孔輸送材料としては、N, N-ジフェニル-N, N-ビス(4-メトキシフェニル)-(1, 1-ビフェニル)-4, 4-ジアミン(J. Hagen et al., Synthetic Metal 89 (1997) 215-220)、2, 2', 7, 7'-テトラキス(N, N-ジ-p-メトキシフェニルアミン) 9, 9'-スピロピフルオレン(Nature, Vol. 395, 8 Oct. 1998, p583-585およびR097/10617)、1, 1-ビス[4-(ジ-p-トリルアミノ)フェニル]シクロヘキサンの3級芳香族アミンユニットを連結した芳香族ジアミン化合物(特開昭59-194393号公報)、4, 4'-ビス[(N-1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニルで代表される2個以上の3級アミンを含み2個以上の縮合芳香族環が窒素原子に置換した芳香族アミン(特開平5-234681号公報)、トリフェニルベンゼンの誘導体でスターバースト構造を有する芳香族トリアミン(米国特許第4, 923, 774号、特開平4-308688号公報)、N, N-ジフェニル-N, N-ビス(3-メチルフェニル)-(1, 1-ビフェニル)-4, 4-ジアミン等の芳香族ジアミン(米国特許第4, 764, 625号)、a, a', a'-a'-テトラメチル-a, a'-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)-p-キシレン(特開平3-269084号公報)、p-フェニレンジアミン誘導体、分子全体として立体的に非対称なトリフェニルアミン誘導体(特開平4-129271号公報)、ビレニル基に芳香族ジアミノ基が複数個置換した化合物(特開平4-175395号公報)、エチレン基で3級芳香族アミンユニットを連結した芳香族ジアミン(特開平4-264189号公報)、スチリル構造を有する芳香族ジアミン(特開平4-290851号公報)、ベンジルフエニル化合物(特開平4-364153号公報)、フルオレン基で3級アミンを連結したものの(特開平5-25473号公報)、トリアミン化合物(特開平5-239455号公報)、ビスジリルアミノビフェニル(特開平5-320634号公報)、N, N, N-トリフェニルアミン誘導体(特開平6-1972号公報)、フェニルキザン構造を有する芳香族ジアミン(特開平7-138562号)、ジアミノフェニルフェナントリジン誘導体(特開平7-252474号)等に示される芳香族アミン類を好ましく用いることができる。

【0092】また、a-オクテチルチオフェンおよびa, ω-ジヘキシル-a-オクテチルチオフェン(Adv. Mater. 1997, 9, No. 7, p557)、ヘキサデシルデシチオフェン(Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1995, 34, No. 3, p303-307)、2, 8-ジヘキシルアミンスラ[2, 3-b:6, 7-b]ジチオフェン(JACS, Vol. 120, No. 4, 1998, p664-672)等のオリゴチオフェン化合物、ポリピロール(K. Murakoshi et al., Chem.

Lett. 1997, p471), " Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers Vol.1,2,3,4" (NALWA著、WILEY出版)に記載されているポリアセチレンおよびその誘導体、ポリ(p-フェニレン) およびその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン) およびその誘導体、ポリチエニレンビニレンおよびその誘導体、ポリチオフェンおよびその誘導体、ポリアニリンおよびその誘導体、ポリトリジンおよびその誘導体等の導電性高分子を好ましく使用することができる。

【0093】正孔(ホール)輸送材料にはNature, Vol.3, 95, 8 Oct. 1998, p583-585に記載されているようにドーパントレベルをコントロールするためにトリス(4-プロモフェニル)アミウムヘキサクロアンチモネートのようなカチオンラジカルを含有する化合物を添加したり、酸化物半導体表面のフォトンシールド制御(空間電荷層の補償)を行うためにLi[(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]のような塩を添加しても構わない。

【0094】(b)無機正孔輸送材料

無機正孔輸送材料としては、p型無機化合物半導体を用いることができる。この目的のp型無機化合物半導体は、バンドギャップが2eV以上であることが好ましく、さらに2.5eV以上であることが好ましい。また、p型無機化合物半導体のイオン化ポテンシャルは色素の正孔を還元できる条件から、色素吸着電極のイオン化ポテンシャルより小さいことが必要である。使用する色素によってp型無機化合物半導体のイオン化ポテンシャルの好ましい範囲は異なってくるが、一般に4.5eV以上5.5eV以下であることが好ましく、さらに4.7eV以上5.3eV以下であることが好ましい。好ましいp型無機化合物半導体は一価の銅を含む化合物半導体であり、一価の銅を含む化合物半導体の例としてはCuI, CuSCN, CuInSe<sub>2</sub>, Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>, CuGaSe<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>O, CuS, CuGaS<sub>2</sub>, CuInS<sub>2</sub>, CuAlS<sub>2</sub>などが挙げられる。この中でCuIおよびCuSCNが好ましく、CuIが最も好ましい。このほかのp型無機化合物半導体として、GaP, NiO, CoO, FeO, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MoO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等を用いることができる。

【0095】p型無機化合物半導体を含有する電荷移動層の好ましいホール移動度は10<sup>-4</sup>cm<sup>2</sup>/V・sec以上10<sup>4</sup>cm<sup>2</sup>/V・sec以下であり、さらに好ましくは10<sup>-3</sup>cm<sup>2</sup>/V・sec以上10<sup>3</sup>cm<sup>2</sup>/V・sec以下である。また、電荷移動層の好ましい導電率は10<sup>-8</sup>S/cm以上10<sup>2</sup>S/cm以下であり、さらに好ましくは10<sup>-6</sup>S/cm以上10<sup>0</sup>S/cm以下である。

【0096】(D)透明対極

本発明の素子の対極には、前記の透明導電性支持体と同様に光学的に透明な導電性材料と必要に応じて透明基板が用いられる。対極透明導電層に用いる導電材としては、金属(例えば白金、金、銀、銅、アルミニウム、マグネシウム、ロジウム、インジウム等)、炭素、などの薄膜、または導電性金属酸化物が挙げられる。この中でも好ましいのは透明な性質を持つ導電性金属酸化物(イ

ンジウムスズ複合酸化物、酸化スズにフッ素をドーピングした等)である。好ましい透明基板の例は、透明導電性支持体の頂で述べたガラスまたはプラスチックであり、これに上記の導電剤を塗布または蒸着して透明対極として用いる。対極透明導電層の厚さは特に制限されないが、0.02~10μmが好ましい。対極導電層が金属製である場合は、透明なように薄層にする。対極の表面抵抗は低い程よい。好ましい表面抵抗の範囲としては80Ω/□以下であり、さらに好ましくは20Ω/□以下である。透明導電性支持体と同様にして、金属リードを設けるのが好ましい。

【0097】(E)その他の層

対極と導電性支持体の短絡を防止するため、または、導電層の電解質による劣化を防止する目的等により、予め導電性支持体と感光層の間に緻密な半導体の薄膜層を下塗り層として設けておくことが好ましい。下塗り層として好ましいのはTiO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、WO<sub>3</sub>、ZnO、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>であり、さらに好ましくはTiO<sub>2</sub>である。下塗り層は、たとえばElectrochimica Acta 40, 643-652(1995)に記載されているスプレーバイロリシス法やスパッタ法などにより塗設することができる。下塗り層の好ましい膜厚は5~100nmであり、10~500nmがさらに好ましい。また、感光層と対極層との間に電氣的短絡防止のためのスペーサー層を設けることもできる。

【0098】電極と作用する導電性支持体および対極の一方または両方に、保護層、反射防止層、紫外線吸収層等の機能性層を設けてもよい。このような機能性層の形成には、スライドホッパー法やエクストルージョン法などの塗布法のほか、その材質に応じて蒸着法や貼り付け法等を用いることができる。

【0099】(F)光電変換素子の内部構造の具体例  
光電変換素子の内部構造は目的に合わせ様々な形態が可能である。積層構成の具体例を図2~5に示す。

【0100】図2は、無色透明な基板50の片面に透明導電層10を介して色素増感多孔質半導体からなる感光層20が被覆され、その下層に電荷移動層30が置かれ、最下層には対極として光透過性の対極透明導電層40を担持した透明基板50が配置され、これらの電極層が互いに電氣的接合をとって積層された構造のセルである。透明導電層10と40は同じ物質であっても異なってもよく、それらの基板50も同じであっても異なってもよい(例えば、ガラスと透明プラスチックフィルムの組合せ)よい。図3の構成は、2種の感光層が用いられる例である。無色透明な支持体50の両面に透明導電層10を介して感光層20aと感光層20bが被覆され、それぞれの外側に電荷移動層30が置かれ、両方の最外部には対極として対極透明導電層40を設けた無色透明な支持体50が配置された2組の光電変換素子からなる構成である。この素子において、2種の感光層は感光波長領域の異なる感光層であってもよいし、感光波長領域の同じ感光層であってもよい。図4の

光電変換素子は、図3と同様に2組の光電変換素子から構成されるが、内側に透明対極を、外側に感光層および透明導電性支持体を配置したものである。図5は、図2の積層構成の透明導電性支持体および透明対極に、金属リード11を挿入させた構成である。なお、図ではわかりやすいように金属リードの幅を強調してあるが、その占有面積（光入射側から見たときの）は、20%以下とする。

【0101】本発明の光電変換素子は透明であるため、いずれの側からも光を入射させることができるが、発電効率を上げるためには、透明導電性支持体側（即ち、感光層側）から、より強い光が入射するように配置するのが好ましい。たとえば、窓ガラスに応用する場合、図2の構成のとき、透明導電性支持体を屋外に向け、透明対極を室内に向けるのが好ましい。

# 【0102】〔2〕光電池

本発明の光電池は、上記光電変換素子に外部回路で仕事をさせるようにしたものである。光電池は構成物の劣化や内容物の揮散を防止するために、側面をポリマーや接着剤等で密封するのが好ましい。導電性支持体および対極にリードを介して接続される外部回路自体は公知のもので良い。光電池のうち、特に太陽光のもとで発電させるようにしたものが太陽電池である。本発明の光電変換素子を屋外の太陽電池に適用する場合、その透過光を他のシステム（赤外線を利用した蓄熱システム、屋根からの採光など）に利用することができる。本発明の光透過性の光電変換素子は、特に窓ガラスとして用いたり、あるいは従来の窓ガラスに貼り付けるフィルム状の光電変換素子として利用することにより、適度な透明性と遮光性を有した窓の機能、発電機能およびカラフルなインテリア機能等を兼ね備えた「光発電ガラス」を構成することができる。

# 【0103】〔3〕光センサー

本発明の光電変換素子は、光透過型の光センサーとしても利用することができる。特に、画像単位の配列を有する大面積センサー（即ち、位置敏感型のセンサー）として、特徴ある応用が可能である。例えば、建物や装置の窓あるいは機器の前面に本発明の光電変換素子を置き、光の透過性を保持したまま、外部の光や明るさ及びその分布をモニターし、この情報を機器の制御にフィードバックして、目的とする事象をコントロールすることが可能となる。

【0104】また、上記の光センサーをひとつの画素として、これを二次元的に複数個配列させることにより、イメージセンサーを形成することができる。これにより、二次元の画像情報を電気信号として得ることができる。

# 【0105】

【実施例】以下、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。本

実施例では、図5の層構成からなる透明な光電池を下記の手順で組み立てた。

# 【0106】1. 透明導電性支持体および透明対極の作製

SiO<sub>2</sub>膜を担持した厚さ80μmのPETシートの片面をリードパターンを設けたポリイミドフィルムのマスクを覆い、真空蒸着法によってマスクを介して白金を蒸着し、幅0.4mm、厚さ500nmの白金リードパターンを作成した。この上に、真空スパッタリング法により酸化インジウムスズ（ITO）の薄膜を全面に均一にコーティングし、厚さ200nm、面抵抗約8Ω/□、光透過率が90%（波長500nm）の導電性ITO膜を、リードパターンを設けた支持体の片面に被覆し、透明導電性支持体（透明対極）を形成した。この透明導電性支持体（透明対極）は、透明開口率（支持体全面積に対し、リードパターンを除いた面積が占める割合）が93%であった。

【0107】2. 二酸化チタン粒子含有塗布液の調製  
C.J.BarberらのJ. Am. Ceramic Soc. 80巻、p3157の論文に記載の製造方法に従い、チタン原料にチタニウムテトライソプロポキシを用い、オートクレーブ中での重合反応の温度を230℃に設定して二酸化チタン濃度11重量%の二酸化チタン分散物を合成した。得られた二酸化チタン粒子の一次粒子の平均サイズは約10nmであった。この分散物に二酸化チタンに対し30重量%のポリエチレングリコール（平均分子量20,000、和光純薬製）を添加し、混練して粘性の塗布液を得た。

【0108】3. 二酸化チタン電極の作製  
上記1で作製した透明導電性支持体のITO被覆面側に上記2の塗布液をドクターブレード法で50μmの厚みで塗布し、25℃で60分間乾燥した後、紫外線の照射下150℃で60分間加熱処理してPETシート支持体上に多孔質の二酸化チタンの薄膜を形成した。二酸化チタンの被覆量は4g/m<sup>2</sup>であり、膜厚は3μmであった。

【0109】4. 色素吸着溶液の調製  
長波長側に750nmまで吸収を持ち、青色〜緑色領域に吸収ピークを有する増感色素として、前述事例のRu錯体色素（色素R-1）を、乾燥したアセトニトリル：n-ブタノール（1：1）の混合溶媒に濃度3×10<sup>-4</sup>mol/Lで溶解して、色素吸着溶液を調製した。

【0110】5. 色素の吸着  
上記の二酸化チタン電極を、上記の吸着用色素溶液に浸漬して、攪拌下40℃で3時間放置した。このようにして二酸化チタン微粒子層に色素を吸着させたのち、電極をアセトニトリルで洗浄し、色素増感二酸化チタン電極を作製した。

【0111】6. 光電池の作製  
色素増感TiO<sub>2</sub>電極のTiO<sub>2</sub>層の一部を掻き落として、受光面積12.0cm<sup>2</sup>（3.0×4.0cm）の受光層を形成した。なお、受光面内には、受光面の3.0cmの辺に平行に5mmのピッチ（周期）で幅0.4mmの白金リー

下が配列された形状となった。この二酸化チタン電極と透明対極（１．で作製したものを、図５の層構成にしたがって感光層と対極透明導電層とが互いに向かい合うように（白金リッドが互いに重なり向かい合うように）重ね合わせた。これらの基板の間には、フレーム形状のスペーサーとして熱圧着性のポリエチレンフィルム（厚さ10 $\mu$ m）を感光層を取り囲むように挿入して重ね合わせ、スペーサー部分を120℃に加熱し積層された複数の基板を圧着して固定した。さらにセルのエッジ部をエポキシ樹脂接着剤でシールした。

【0112】次に、スペーサーのコーナ部にあらかじめ設けた電解液注液用の小孔を通して、Y7-2/Y8-1/3素=15:35:1（重量比）の組成からなる室温溶融塩電解質組成物を50℃のもとでも毛細管現象を利用して電極間の空間にしみこませた。以上のセル組立て工程と、電解液注入の工程をすべて上記の露点-60℃の乾燥空気中で実施した。溶融塩の注入後、真空中でセルを数時間吸引し、セル内部の脱気を行い、終了後に注液用の小孔を低融点ガラスで封じた。以上のようにして、透明プラスチックを支持体とする本発明の透明光電変換素子（透明光電池）を作製した（実施例3）。

【0113】同様な方法で、増感色素として、上記の実施例で用いたR-1に替えて900nmまでの可視領域に吸収をもつ長波長色素R-10を用いて本発明の透明光電変換素子を作製した（実施例4）。さらに、白金リッドのないものとパターンを変えたもの、二酸化チタン層の厚みを変更したものを表1のように組み合わせて本発明の光電池（実施例1、2、5～9）および比較用光電池

表 1 光透過性電池の光電変換の性能

実施例番号	セルの構成要素				光エネルギー変換効率 (%)	目視による透明度評価
	増感色素	感光層厚み ( $\mu$ m)	金属リッドの幅 (mm)	開口部の透過率 650nm (%)	透明開口率 (%)	
実施例1	R-1	3.0	金属リッドなし	50	100	5
実施例2	R-1	3.0	0.4	50	97	5
実施例3	R-1	3.0	0.4	50	93	5
実施例4	R-10	3.0	0.4	44	93	5
実施例5	R-1	7.0	0.4	41	93	5
実施例6	R-10	7.0	0.4	28	93	4
実施例7	R-1	10.0	0.4	18	93	3
実施例8	R-10	10.0	0.4	9	93	3
実施例9	R-1	3.0	1.0	50	83	3
比較例1	R-1	3.0	1.5	50	75	1
比較例2	R-10	3.0	1.5	50	75	1

【0118】表1の結果から、以下のことが明らかである。

1) 実施例1～9はいずれも目視判定3以上の十分な透明を維持しながら、本発明の金属リッド付きセル7を用いて得られた最大の効率（6%）の半分以上、すなわち3%以上の比較的良好なエネルギー変換効率を与えている。これに対し、比較例1、2では、変換効率も低く、

池（比較例1、2）を作製した。

【0114】このようにして作製した光電池の650nmにおける開口部の透過率を、積分球付き分光光度計で計測した結果を表1に示す。なお、色素R-1を使ったセルでは透過色はえんじ色であり、R-10を使ったセルでは濃い緑色であった。

【0115】7. 光電変換効率の測定

500Wのキセノンランプ（ウシオ電気）に太陽光シミュレーション用補正フィルター（Oriental社AM1.5direct）を装着し、電池への入射光強度が100mW/cm<sup>2</sup>に調整された模擬太陽光を照射した。作製した光電気化学電池の電気出力を電流電圧測定装置（ソースメジャーユニット238型）に人力し、電流-電圧特性を測定した。これにより求められた光エネルギー変換効率（ $\eta$ ）を、セルの構成要素の内容とともに表1に記載した。なお、光エネルギー変換率は、光電変換にかかわる全受光部への入射エネルギーに対して求めたものである。

【0116】8. 目視による透明度の官能試験

セルの透明度と透明度の面内均一性を評価する目的で、セルの後方30cmの位置にテスト用の文字配列パターンを置き、このテストパターンをセルを透過して見たときの判別し易さを、1（判別困難）～3（判別可能）～5（判別容易）の5段階で評価した。この結果を、表1に併せて記載した。

【0117】

【表1】

目視の透明性も悪い。

2) 実施例3と実施例9、比較例1の比較から、感光層が可視光領域の650nmにおいて十分な透過率をもつセルの系列においても、透過開口率の低いセルでは目視による透過性の評価が低く、同時に効率も低下する。とくに比較例1においては、透過性と効率の両立はもはや達成されない。



3) 実施例7, 8のように、650nmで計測した透過率が20%を下回る場合は、効率が十分に高い一方で透過性がやや悪くなる。なお、実施例8は650nmでは透過率が9%と、10%を下回っているが、700nmにおいては18%の透過率を有していた。

【0119】このように、上記実施例の結果から、本発明の条件に従った光透過性光電変換素子が、光透過性と変換効率の両立という点で良好な性能を与えることがわかる。また、基板として透明ガラスを用いた場合も同様の結果が得られた。

#### 【0120】

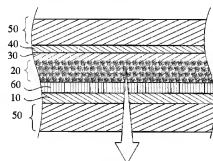
【発明の効果】本発明によって、エネルギー変換効率に優れた光透過性光電変換素子および光電池が提供される。この光透過性光電変換素子は、発電機能を有する窓やインテリア用品などに応用することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

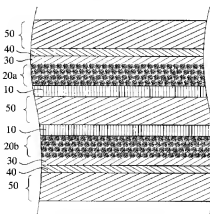
【図1】 本発明の光電変換素子の好ましい構成を示す断面図である。

【図2】 本発明の光電変換素子の構成の他の1例を示す断面図である。

【図1】



【図3】



す断面図である。

【図3】 本発明の光電変換素子の構成の他の1例を示す断面図である。

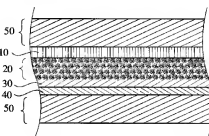
【図4】 本発明の光電変換素子の構成の他の1例を示す断面図である。

【図5】 本発明の光電変換素子の構成の他の1例を示す断面図である。

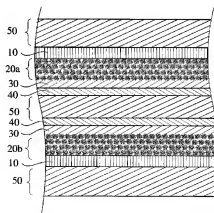
#### 【符号の説明】

- 10・・・透明導電層
- 11・・・金属リード
- 20、20a、20b・・・感光層
- 21・・・半導体微粒子
- 22・・・色素
- 23・・・電荷輸送材料
- 30・・・電荷移動層
- 40・・・対極透明導電層
- 50・・・透明基板
- 60・・・下塗り層

【図2】



【図4】



【図5】

